

Zeitschrift

für

Naturwissenschaften.

Originalabhandlungen und Berichte.

Herausgegeben

im Auftrage des naturwissenschaftlichen Vereins

für Sachsen und Thüringen

von

Geh. Bergrath **Dunker**.

Freiherr **von Fritsch**, Prof. in Halle. Prof. Dr. **Garcke** in Berlin.

Prof. Dr. **Knoblauch**, Geh. Reg.-Rath,

Präsident der Leopoldinischen Academie der Naturforscher in Halle.

Geh. Rath Professor Dr. **Leuckart** in Leipzig.

Prof. Dr. **Luedecke** in Halle, Prof. Dr. **E. Schmidt** in Marburg

und Professor Dr. **Zopf** in Halle.

Der ganzen Reihe LXII. Band.

Vierte Folge. Achter Band.

Mit 4 Tafeln und 7 Holzschnitten.

Halle a. S.

Verlag von Tausch & Grosse.

1889.

Inhalt des 62. Bandes.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Seite

Literatur.

Zeitschrift
für
Naturwissenschaften.

Originalabhandlungen und Berichte.

Herausgegeben

im Auftrage des naturwissenschaftlichen Vereins
für Sachsen und Thüringen

von

Geh. Bergrath **Dunker**.
Freiherr **von Fritsch**, Prof. in Halle. Prof. Dr. **Garcke** in Berlin.
Prof. Dr. **Knoblauch**, Geh. Reg.-Rath,
Präsident der Leopoldinischen Academie der Naturforscher in Halle.
Geh. Rath Professor Dr. **Leuckart** in Leipzig.
Prof. Dr. **Luedecke** in Halle, Prof. Dr. **E. Schmidt** in Marburg
und Professor Dr. **Zopf** in Halle.

Der ganzen Reihe LXII. Band.
Vierte Folge. Achter Band.

Erstes Heft.

Mit 1 Tafel.

Ausgabe für Vereinsmitglieder.

Halle a. S.
Verlag von Tausch & Grosse.
1889.

Preis pro Jahrgang (6 Hefte): 16 Mark.

Inhalt.

Berichte.

Mittheilungen über einheimische Mineralien.

Von

Prof. Dr. O. Luedecke

in Halle a. S.

Ueber Axinit im Harze und die chemische Zusammensetzung des Axinits überhaupt.

Literatur.

1804. Ribbentrop, Braunschw. Magaz. (VII) S. 119, Schreiben d. Bergr. Ribbentrop an Karsten, Blankenburg (25). 1. (1804). Thumerstein u. Katzenauge v. Treseburg.
1805. Hercyn. Archiv p. 12 Hausmann.
1807. Hausmann's Nordd. Beitr., II, p. 63 (Treseburg erwähnt).
1815. Leonhard's Taschenbuch, IX, 45 (Treseburg wieder erwähnt Schulz). 64 (Wormke auf Diabas).
1821. Leonhard's Taschenbuch, Germar XV. 11.
1821. Wiegmann, Schweigger's Journal, Neue R. II, XXXII, 462 (Analyse Treseburg). (XXI, p. 34).
1825. Zincken, östl. Harz, p. 97.
1825. Leonhard's Taschenb., XIX, p. 181 (Auszug aus Wiegmann).
1828. Veltheim, 523 Leonh. Taschenb. (Auszug aus Schweigger's Jahrb. d. Chem., neue R. XXI, 34).
1834. Zimmermann, das Harzgebirge. 160.
1838. Jasche, Mineral. Studien, 97 (Treseburg).
1847. Hausmann, Handbuch der Mineralogie. S. 29, Thl. II, 929. Rammelsberg, Pogg. Ann. L. 363 (Treseburg).
1859. Berg- und hüttenmännische Zeitung, Kerl, 159.
1862. Fuchs, der Granit des Harzes und sein Nebengestein, N. Jhb. 1862, p. 912 (im Kieselschiefer am Jacobsbruch von Schierke erwähnt).
1869. Brandes, Zeitschr. f. d. ges. Naturwissenschaften, Bd. 33, S. 31.
1869. Kayser, Zeitschr. d. deutschen geolog. Ges., XXI, 248.
1870. Schrauf, Wiener Akademie, Sitzungsberichte LXII, II. p. 734.
1875. Lossen, Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch., XXVII, 969.
1884. Bodewig, Zeitschr. f. Krystalloptophie VII. 211.
1887. Whitfield, American. Journal, III. Ser. 34. S. 286.

Allgemeines über das Vorkommen des Axinits am Harze[1]).

Das Vorkommen des Axinits im Harze scheint an die Diabase und die Contactzone des Granits gebunden zu sein. Der bekannte Geologe Lossen äussert sich hierüber wie folgt: „Die Diabase des Harzes im Granitbering sind von der Contactmetamorphose nicht verschont worden und lassen Granat, Epidot, Axinit, Strahlstein und Glimmer als Neubildungen erkennen“[2]). In der That liegen die Vorkommen von Axinit auf Diabas mit wenigen Ausnahmen wenn nicht direct im Contactbering so doch nahe daran. Hier finden wir den Diabas der Heinrichsburg nur ca. 6—700 m von der Contactberingzone und nur 2500—3000 m von der Granitgrenze selbst entfernt, den Diabas mit dem Axinitvorkommen von Treseburg nur 1500 m von dem Contactbering und ca. 3000 m vom Granit selbst entfernt, den Diabas mit dem Axinitvorkommen von Wormke nur 100 m von der Grenze des Contactberings und nur 1000 m von der Grenze des Granits selbst entfernt, den Diabas am Bosleich 1400 m von der Grenze des Contactberings und 4400 m von der Granitgrenze, den an den Lindenthälern zwischen Treseburg und Thale am linken Bodeufer im Granitcontactbering und nur 1300 m ca. vom Granit des Rambergs entfernt; ebenso grenzen die Silbererzgänge mit ihren Diabasen nahe an die Contactzone des Granits; auch hier liegt die Grenze des Granits nur wenig über 200 m von dem Axinit tragenden Diabasen entfernt. Nur die Vorkommen des Axinits vom Steinsberg und Pferdekopf liegen entfernt vom Granit; es scheint also ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Vorkommen unseres Minerals und der Einwirkung des Granits auf seine Umgebung vorhanden zu sein.

Der Axinit von Treseburg.

Das am längsten bekannte Vorkommen des Axinits im Harze ist das von Treseburg. Der Bergrath Ribbentrop

---

1) Angaben über frühere Mittheilungen über einheimische Mineralien siehe am Schlusse dieser Arbeit.

2) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, Bd. XXVII, S. 969.

in Blankenburg theilte in einem Briefe dem Bergrath Karsten das Vorkommen des „Thumersteins“, dieses seltenen Minerals, im Braunschweigischen Magazin VII, 1804, S. 119, mit. Später erwähnen sein Vorkommen im Diabas von Treseburg Hausmann[1]), Schulz[2]), Germar[3]), Zincken[4]), Wiegmann[5]), Veltheim[6]), Zimmermann[7]), Jasche[8]), Kerl[9]) und Brandes[10]). Der Axinit findet sich in einer ca. 0,3 m mächtigen Kluft des Diabases zwischen Treseburg und der Blankschmiede; gut aufgeschlossen ist der Gang durch die Sprengung des Diabases für die Anlage eines Mühlgrabens zwischen den beiden genannten Oertlichkeiten; gleichzeitig finden sich hier Quarz, Kalkspath, Bitterspath, Amianth und Katzenauge.

Unter ähnlichen Verhältnissen ist der Axinit am Bosleich (ca. 2 Kilometer südwestlich vom ersten Fundort) wahrscheinlich ebenfalls wie bei Treseburg auf Klüften eines den unteren Wiederschiefern eingeschalteten Diabases[11]) und am Wildstein vorgekommen.

In das Bereich der durch den Granit hervorgerufenen Contactmetamorphose gehört sodann das von Veltheim angeführte Axinitvorkommen an den Lindenthälern „zwischen Treseburg und Thale am linken Bodeufer in ziemlich mächtigen Massen“ im unteren metamorphisirten Wiederschiefer. Brandes hat diese Schiefer — wie aus seiner in dieser Zeitschrift B. 33 Taf. I mitgetheilten Karte hervorgeht — als Kieselschiefer angesprochen. Das ganze Gebiet der Lindenthäler eignet noch der Rambergcontactzone des Gra-

1) 1805. Hercynisches Archiv, S. 12 u. 1847. Handbuch d. Mineralogie, II, 929.

1807. Norddeutsche Beiträge, II, S. 63.

2) 1815. Leonhard's Taschenbuch IX, S. 45.

3) 1821. Leonhard's Taschenbuch, XV, S. 11.

4) Oestlicher Harz, S. 97.

5) Schweigger's Journal. Neue Reihe XXXII, S. 462 (XXI. 34).

6) 1828. Leonhard's Taschenbuch. S. 523.

7) Harzgebirge S. 160.

8) Mineralogische Studien, S. 97.

9) Berg- und hüttenmännische Zeitung 1859. S. 159.

10) 1869. Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, Bd. 33 S. 31.

11) Zincken, östlicher Harz, S. 97.

nits. Von diesen letzten Vorkommen sind mir Krystalle nicht zugänglich gewesen. Ueber die Altersfolge der miteinbrechenden Mineralien hat Hessenberg auf dem Zettel des Stückes Nr. 1140 seiner jetzt in Halle befindlichen Sammlung folgendes mitgetheilt: Graulich lilla, krystallinisch blätterig, stellenweise aber auch mit guten Krystallflächen. Verwachsen mit derbem Quarz, älter als dieser, da gerade gegen den Quarz hin seine Krystallformen ungehindert gebildet sind. Auf der einen Seite der Stufe sieht man den Quarz in ausgezeichneter Weise als Abdruck in den Formen verschwundenen Kalkspathes, und zwar von dessen △ gestreifte Fläche oR, ganz so, wie er im Maderaner Thal noch vorkommt. An andern Stellen glaubt man deutlich die Zwillingsreifung des Kalkspathes zu sehen. Auf der anderen Seite der Stufe ist der Quarz grünlich durchfärbt und mit Asbest (Talk nach Amphibol, Volger) durchzogen (Katzenauge). Der Quarz ist hierbei von jüngerer Bildung als der Asbest. Bemerkenswerth ist eine dritte Stelle des Handstücks, wo der Axinit in verlängerten Fasergestalten erscheint, welche nicht ihm, sondern dem Asbest angehören; entweder eine Abformung desselben, oder eine Verdrängung, jedenfalls aber beweisend dafür, dass der Asbest (Amphibol) früher da war, als der Axinit. Reihenfolge also: Am ältesten ist Amphibol und Kalkspath, jünger Axinit und am jüngsten der Quarz.

Geometrische Eigenschaften:

Von den früheren Autoren hat wohl nur Schrauf specielle Angaben über die Formen des Harzer Axinits gemacht; wahrscheinlich hat er dabei diesen Treseburger, welcher in den Sammlungen wohl am verbreitetsten ist, gemeint. Er giebt die Combination[1]): u 110, r $\bar{1}10$, s 100, x 401, P $\bar{2}01$ und l $\bar{5}\bar{3}1$ bezogen auf das von v. Rath in Poggendorffs Annalen 128 S. 28 angegebene Axenverhältniss

$$a : b : c = 0{,}6393 : 1 : 0{,}5126$$

$$\text{und } \alpha = 95^0 32' \ \beta = 96^0 16{,}6' \ \gamma = 104^0 1{,}9'.$$

Es wäre dies also die gewöhnlichste Form, wie sie auch in den Elementen der Mineralogie von Naumann-Zirkel S. 599 (XII. Aufl.) abgebildet ist; ganz frei ausge-

1) Wiener Akad. Ber. 72, 1870. II. S. 734.

bildete Krystalle sind am Vorkommen von Treseburg selten; gewöhnlich zeigen sie dann nur wenig Flächen, welche den von Schrauf angegebenen entsprechen. Im Jahre 1883 habe ich an Ort und Stelle selbst Krystalle gesammelt, von welchen einer an Flächen reicher ausgebildet war als die übrigen ca. 100. Es wurde durch Beobachtung der Zonenverbände und mit Hülfe von Messungen die Anwesenheit folgender Flächen constatirt: u 110, r $\bar{1}10$, s 100, x 401, P $\bar{2}01$, n $\bar{2}61$, m $1\bar{3}1$, v 131, y 101, o $1\bar{3}4$, c 001 w $\bar{1}32$, ψ $2\bar{6}5$, ϰ $\bar{1}31$; dieselben zeigten folgenden Zonenverband, welcher mit Hülfe des Goniometers festgestellt wurde: [P $\bar{2}01$, w $\bar{1}32$, v 131, u 110], [r $1\bar{1}0$, x 401, v 131, n $\bar{2}61$, r $\bar{1}10$], [s 100, x 401, c 001, P $\bar{2}01$] und [m $1\bar{3}1$, ψ $2\bar{6}5$, o $1\bar{3}4$, c 001, w $\bar{1}32$, ϰ $\bar{1}31$, n $\bar{2}61$]. Der Krystall ist so auf derbem Axinit aufgewachsen, dass die Zone [r $1\bar{1}0$, m $1\bar{3}1$, P $\bar{2}01$, r $\bar{1}10$] senkrecht auf der Unterlage steht; die Flächen $1\bar{1}0$, $\bar{1}10$, 401, $\bar{2}61$ und $\bar{2}01$ sind am grössesten ausgebildet; die andern treten mehr zurück; er gleicht vollkommen der von v. Rath in Poggendorf's Annalen 128 Tfl. I Fig. 1 von dem Dauphiné gegebenen Abbildung, nur dass eben dort noch mehr schmale und kleinere Flächen vorhanden sind.

Es wurden folgende Winkel gemessen:

	Gemessen	Theorie nach v. Rath
$1\bar{1}0 : 401$ =	40° 46′	40° 46,5′
$401 : 131$ =	45 53	45 53
$131 : \bar{2}61$ =	49 33	49 33
$\bar{2}61 : \bar{1}10$ =	43 48	43 48

Untadelige Bilder ersten Ranges gab in dieser Zone $1\bar{1}0$, mehrere Bilder gab 401 — das beste entsprach der angegebenen Winkelgrösse — 131 und $\bar{1}10$ gaben noch recht gute Reflexe, während der von $\bar{2}61$ sehr schwach war; doch liess er sich im Dunkelzimmer noch recht gut einstellen. Die Bilder der Flächen der Makrohemidomenzone waren alle ausgezeichnet, nur das von $20\bar{1}$ war sehr schwach.

	Gemessen	Theorie nach v. Rath
$\bar{2}01 : 101$ =	101° 10′	100° 48′
$101 : 401$ =	29 43	29 37
$401 : 100$ =	15 57	16 07
$100 : 20\bar{1}$ =	33 10	33 18

Stärkere Abweichungen von den theoretischen Werthen zeigt die Zone [110 : 131]; hier sind die Reflexe erstens gewöhnlich nicht sehr stark, zweitens sind immer mehrere Reflexe vorhanden und dazu kommt noch, dass wenn man 110 und 131 genau eingestellt hat, die schwachen Reflexe der der Fläche P 20$\bar{1}$ über dem horizontalen Aste des Fadenkreuzes und die Bilder von w $\bar{1}$32 und P $\bar{2}$01 unter demselben erscheinen, eine Erscheinung, welche auch v. Rath bereits an den Krystallen aus dem Dauphiné in der Zone [P $\bar{2}$01, c 001] beobachtete (Pogg. Ann. 128 S. 228).

	Gemessen	Theorie nach v. Rath
20$\bar{1}$: 110 =	45° 10′ ca	44° 28,5′
110 : 131 =	31 48	32 47
131 : $\bar{1}$32 =	40 38	42 16,5
132 : 201 =	62 14	60 29

Noch unvollkommener spiegeln die Flächen der Zone [c 001 : m 1$\bar{3}$1]; das beste Bild kommt hier m 1$\bar{3}$1 zu, Bilder zweiten Grades geben o 1$\bar{3}$4, noch viel minder werthigere besassen n 261 und w 132, und nur Schimmermessungen gestatteten ψ 2$\bar{6}$5, c 001 und $\varkappa$ $\bar{1}$31.

	Gemessen	Theorie nach v. Rath u. Schrauf
1$\bar{3}$1 : 2$\bar{6}$5 =	24° ca	26° 48′
2$\bar{6}$5 : 1$\bar{3}$4 =	11 1/3 ca	11 13
1$\bar{3}$4 : 001 =	23 ca	21 57,6
001 : $\bar{1}$32 =	36 ca	37 04,8
$\bar{1}$32 : $\bar{1}$31 =	16 2/3 ca	
$\bar{1}$31 : $\bar{2}$61 =	13 1/2 ca	

Axinit von Wormke.

Das Vorkommen von Wormke ist schon ziemlich alt; bereits Zincken, Zimmermann und Hausmann erwähnen es.

Dasselbe liegt nahe an der Grenze des Contactringes des Brockengranits auf der Südseite desselben, dort wo die von Wernigerode nach Schierke führende Landstrasse den Wormkebach überschreitet, zwischen dem Försterhause Drei Annen und der Wormkebrücke; in einer Entfernung

von höchstens 60 m von der letzteren schneidet dieselbe den Diabas an, derselbe ist hier von Axinitgängen durchschwärmt.

Der pflaumenblaue, z. Th. grüne — mit einem Stich ins Blaue — Axinit wird hier von Granat, Prehnit und einem gelben Minerale begleitet. Der gelbe Granat zeigt 211, 110, 210; 110 ist glatt und spiegelnd und 211 rauh; einzelne Stücke zeigen auf 211 Streifen, herrührend von einem parallelkantigen Hexakisoctäder; die andern dunkelbraunen Granatkrystalle sind sehr klein und zeigen neben den eben genannten Flächen noch 332 und 111.

Das andere gelbe Mineral (z. Th. ist es auch gelbgrau und ähnelt in dieser Beziehung dem Desmin von Arendal) kommt in säuligen Krystallen vor, welche an dem einen Ende knospig ausgebildet sind; es scheint eine säulige Spaltbarkeit zu besitzen; die Maxima der Auslösungen bilden in der einen Säulenfläche mit der Säulenkante Winkel von 27°; wegen Mangels an Material konnte dasselbe leider nicht näher bestimmt werden.

Von anderen Autoren wird als viertes hier vorkommendes Mineral der Prehnit erwähnt, welcher mir von dort nicht zu Gesicht gekommen ist.

Der Axinit ist z. Th. in kleinen, z. Th. in grossen (bis 1 cm gross) Krystallen hier vorgekommen. Ich habe hier folgende Combinationen beobachtet:

1. P $\bar{2}01$, u 110, r $1\bar{1}0$, s 100 u. 401.
2. Wie 1 und l $\bar{5}31$.
3. Dieselben wie 1 und m $1\bar{3}1$, w $\bar{1}32$, v 131, L. $\overline{13}.15.1$.
4. Dieselben Flächen wie 3 jedoch ohne $\bar{1}32$.

Am Krystall 1. wurden folgende Zonen mit Hülfe des Goniometers aufgefunden:

[r $\bar{1}10$, P $\bar{2}01$, m $1\bar{3}1$, r $1\bar{1}0$, L $\overline{13}.15.1$] r $1\bar{1}0$, s 100, u 110, r $1\overline{10}$] und P $\bar{2}01$, w $\bar{1}32$, v 131, u 110]; am Krystall 4 fanden sich dieselben und [m $1\bar{3}1$, x 401, u 110] und [u 110, v 131, P $\bar{2}01$].

Zur Festlegung des Flächenzeichen wurden folgende Winkel gemessen:

	Gemessen am Krystall 2	3	4	Theorie nach v. Rath
$\bar{1}10 : \bar{2}01$ =	44° 41′	—	45° 18′	45° 14,9′
$\bar{2}01 : 1\bar{3}1$ =	90 23	—	90 03	89 55,6
$1\bar{3}1 : 1\bar{1}0$ =	44 56	—	42 30 ca	44 50,7
$1\bar{1}0 : 13.\overline{15}.\bar{1}$ =	5 29	—	—	6 19
$1\bar{1}0 : 100$ =	36 20	—	38 08	36 24,8
$100 : 110$ =	28 46	27 20 ca	27 26	27 57
$110 : 1\bar{1}0$ =	115 44	—	—	115 38,2
$\bar{2}01 : \bar{1}32$ =	60 36	—	—	60 29
$132 : 131$ =	42 16	—	—	42 15,4
$131 : 110$ =	32 57	—	—	32 46,9
$\bar{2}01 : \bar{5}\bar{3}1$ =		27 20 ca	—	28 54,7
$\bar{5}\bar{3}1 : \bar{1}\bar{1}0$ =		14 30 ca	—	15 34
$401 : 1\bar{1}0$ =		—	41 30	40 46,7
$401 : 131$ =		—	46 22	45 53
$401 : 110$ =		—	30 38	30 33
$110 : 131$ =		—	32 58	32 46,9
$131 : 20\bar{1}$ =		—	102 45	102 44,3

Ausserdem fand sich in der Zone [r $1\bar{1}0$, m $1\bar{3}1$] eine Fläche im Abstand von ca. $5^1/_2$° von $1\bar{1}0$ aus im linken unteren Octanten; sie lies jedoch nur eine Schimmermessung zu; in der Säulenzone zwischen $1\bar{1}0$ und 100 fand sich ebenfalls eine neue Fläche im Abstande von ca. 15° von r $1\bar{1}0$; derselbe konnte ebenfalls nur mit Hülfe des höchsten Glanzes (Schimmermessung) mangelhaft festgelegt werden. Die Krystalle sind stark pleochrostisch auf u 110 parallel zur Kante zu s 100 gelb, senkrecht dazu violett; auf der Fläche u 110 beobachtet man den Austritt einer optischen Axe.

Axinit vom Bergmannstrostes Umbruch.

(Silbererzgänge von St. Andreasberg).

Das Mineral findet sich hier z. Th. zusammen mit Kalkspath, Apophyllit, Datolith und gelbem Granat (vgl. S. 358 Bd. 61 d. Ztschr.) oder mit Epidot, Albit, Granat und Kalkspath; beide Vorkommen finden sich auf Diabas. Interessant ist hier, dass der Datolith zum Theil auf dem pflaumenblauen z. Th. schillernden Axinit aufsitzt. Die

Krystalle des letzteren sind 0,5—2 mm gross, von violettbraunem Ansehen. Sie zeigen die Combination u 110, P $\bar{2}01$, w $1\bar{3}2$, r $1\bar{1}0$, x 401, y 101, v 131 und m $1\bar{3}1$; die Flächen bilden folgende goniometrisch controllirte Zonen: [$\bar{1}10$, $\bar{2}01$, $1\bar{3}1$, $1\bar{1}0$, $20\bar{1}$, $13\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}0$], [$\bar{1}31$, 401, 110], [$\bar{1}10$, 131, 401, $1\bar{1}0$], [$20\bar{1}$, 110, 131, $\bar{1}32$, $20\bar{1}$] und [110, $\bar{1}31$, 101, $1\bar{1}0$]. An einem Krystall wurden zur Identificirung der Flächen folgende Winkel gemessen:

		Gemessen	Theorie nach v. Rath
$\bar{1}10 : \bar{2}01$	=	44° 40′	45° 14,9′
$\bar{2}01 : 1\bar{3}1$	=	90 45	89 55,6
$1\bar{3}1 : 1\bar{1}0$	=	44 36	44 50,7
$1\bar{1}0 : 20\bar{1}$	=	45 20	45 15
$20\bar{1} : \bar{1}3\bar{1}$	=	90 04	89 55,6
$\bar{1}3\bar{1} : \bar{1}10$	=	44 36	44 50,7
$1\bar{3}1 : 401$	=	64 47	65 00,8
$401 : 110$	=	30 42	30 33,0
$\bar{1}10 : 131$	=	93 18	93 20,4
$131 : 401$	=	44 57,5	45 52,9
$401 : 1\bar{1}0$	=	40 43,1	40 46,7
$20\bar{1} : 110$	=	44 48	44 28,8
$110 : 131$	=	32 51	32 46,9
$131 : \bar{1}32$	=	42 01	42 15,4
$\bar{1}32 : 20\bar{1}$	=	60 20	60 29
$\bar{1}10 : \bar{1}31$	=	64 11	64 18
$\bar{1}31 : 101$	=	56 49	56 57,8
$101 : 1\bar{1}0$	=	60 ca	58 44,2

Von den Flächen gaben r $\bar{1}10$, x 401, u 110 und P $\bar{2}01$ Bilder ersten Ranges, m 131 solche zweiter Ordnung, r $1\bar{1}0$, v 131, P $20\bar{1}$, w $\bar{1}31$ Reflexe dritter Ordnung und die übrigen viel schlechtere. r $\bar{1}10$ und $1\bar{1}0$, P $\bar{2}01$, m $1\bar{3}1$ und x 401 sind gross ausgebildet, die übrigen Flächen kleiner; r $1\bar{1}0$ und x sind gestreift.

Durch r $1\bar{1}0$ zeigen die Krystalle Pleochroismus gelb und violett; das Maximum der Auslöschung auf r $1\bar{1}0$ zur

Kante zu m $\bar{1}3\bar{1}$ beträgt 7°; man beobachtet auf r eine optische Axe, welche hier schief austritt.

Hausmann giebt auch an, dass Axinit sich auf der Grube Samson gefunden habe; Stücke hievon sind mir nicht zu Gesicht gekommen; ebenso wird als Fundpunkt die Feuersteinklippe bei Schierke angegeben.

Axinit aus dem Radauthale.

(Neues Vorkommen.)

Schon in früheren Jahren hat Rammelsberg[1]) Wollastonit aus dem Gabro des Radauthales analysirt. Es sind dies offenbar Kalkblöcke, welche durch den Gabbro aus der Tiefe mit heraufgebracht und metamorphosirt worden sind. In der That sammelte sich im Jahre 1883 Blöcke eines grob krystallinischen Kalks, — die einzelnen Kalkspathindividuen erreichen eine Grösse von 15 ^{mm} Durchmesser — in welchen hie und da Wollastonit, welchen ich schon früher in fussgrossen Blöcken aus dem Gabbro gesammelt hatte, eingeschlossen enthielten. Neben diesem Minerale fanden sich aber im Marmor noch die früher noch nicht beobachteten Minerale: grüner Augit, Axinit und Granat. Der letztere ist hellgelb, zeigt lebhaft glasglänzende Rhombendodecaëder (110), rauhe Ikositetraëder (211) und Tetrakishexaëder (210). Einige der 1 bis 2 ^{mm} grossen Kryställchen wurden qualitativ chemisch geprüft; es ergab sich, dass sie Kieselsäure, Thonerde, Calcium, Eisen und Magnesia enthielten. Von letzterem wahrscheinlich nur wenig; es wurde mit Hülfe der spectroskopischen Methode von Vogel nachgewiesen.

Zur Beobachtung des Magnesium-Emissionsspectrums bedarf man bekanntlich des Knallgases oder des elektrischen Funkens; keins von beiden stand mir zur Disposition; so blieb deswegen nur die Methode des Absorptionsspectrums übrig. Vogel hat hiezu die Magnesia Alcannaverbindung vorgeschlagen. Extrahirt man die Alcannawurzel mit Alkohol, so erhält man eine rothe Lösung, welche das ganze Spectrum auslöscht; verdünnt, erhält man im Spectrum 4 Absorptionsbanden, welche bei meinen von Steeg und Reuter bezogenen Spectroscop bei 29, 39, 53 und 65

1) Pogg. Ann 77. 265. 103. 282.

lagen[1]); setzt man NH_3 zu, so wird die Lösung blau und man erhält 2 Streifen bei 30 und 20; durch $(NH_4)_2$ CO_3 wird sie violett, und erfahren die Streifen eine abermalige Verschiebung: sie erscheinen nun bei 12—14 und 23—25; setzt man endlich eine Lösung von Magnesiumchlorid hinzu, so entsteht ein intensiver Streifen zwischen 30 und 25. Wohl zu beachten ist, dass Mangan ähnliches Verhalten zeigt; jedoch ist das eine Absorptionsband α mehr nach der 20 hin verschoben und nach einiger Zeit verschwindet die Bande, während es bei Magnesium lange Zeit sichtbar ist.

Der grüne Augit schmilzt leicht; ein Aufschluss mit Fluorammonium und Schwefelsäure ergab die chemischen Bestandtheile von: Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Eisen, Magnesium und Mangan; auch hier liess sich das Magnesium mit Hülfe der spectroskopischen Methode, ebenso wie das Aluminium leicht finden; bei der Bestimmung des letzteren verfährt man so, wie es Uffelmann und Vogel angegeben haben. Man kocht Blauholz mit Wasser ab und erhält so eine Lösung von gelbrother Farbe; eine Spur Alkali färbt sie violett, eine Spur Säure roth. Vor das Spectroscop gebracht, absorbirt sie fast das ganze Spectrum mit Ausnahme von roth; man verdünnt nun so weit mit ausgekochtem Wasser, dass der Absorptionsstreif von Blau her bis gerade an D ($^{31}/_{32}$) herangeht; man erkennt dann ein deutliches Absorptionsband bei D, wenn man einen Tropfen einer neutralen Aluminiumverbindung zusetzt; gleichzeitig verschwindet die Absorptinosbande im Blau. Bedingung dabei ist: die Aluminiumlösung muss vollständig neutral und frei von Eisen sein. Um dieselbe von letzterem zu befreien, bedient man sich des Rhodanammoniums, indem man die Eigenschaft des Rhodaneisens, in Amylalkohol und Aether löslich zu sein zur Trennung vom unlöslichen Rhodanaluminium benutzt.

Im Gasluftgebläse zeigten sich die Linien des Calciums sehr schön, dagegen erwies sich die Abwesenheit von

---

1) Die Theilung der Skala meines Spectroskops ist so eingerichtet, dass die Kaliumlinie α bei 0, β bei 10, γ bei $^{129}/_{30}$ und NaD bei $^{31}/_{32}$ liegt.

anderen alkalischen Erden und Alkalien; höchstens könnte Natrium noch vorhanden sein, welches sich, wegen der Feinheit seiner spectroskopischen Reaction nicht sagen lässt.

Der Augit zeigt nur selten wohl ausgebildete, von ebenen Flächen umschlossene Krystalle, gewöhnlich sind es rundliche, z. Th. durchlöcherte und von Hohlräumen durchzogene, auch wohl schinkenförmige Körner, an einzelnen treten dann rundliche kleine Flächen auf, welche aber nicht in Kanten zusammenstossen, sondern zwischen denen wieder rundliche Flächenstücke des kugeligen Kornes liegen, also eine ähnliche Erscheinung wie beim Olivin in den Pallasiten G. Rose's. Unter vielen durch Salzsäure aus dem Marmor herausgelösten winzigen Körnchen fanden sich einige mit wohlausgebildeten Flächen. Einer zeigte sich tafelig nach 001; seitlich war er scheinbar durch 100 und 110 begrenzt; das Maximum der Auslöschung lag der Trace der Symmetrieebene entsprechend symmetrisch. Andere Kryställchen schienen Combinationen von 010 mit 100, 110, 001 hkl und $\bar{h}kl$ zu sein; auf dem Klinopinakoid zeigt sich ein Maximum der Auslöschung von ca. 30° gegen die Kante 110 : 010; der Pleochroismus war hier schwach gelblich-grün und grün. Grössere freie Massen konnten nicht gewonnen werden, nähere Bestimmungen waren deshalb unmöglich.

Geometrisches.

Eher möglich war dies beim Axinit; derselbe kam in bis Hühnerei grossen Krystallstöcken im Kalk vor; oberflächlich sind sie häufig von einer grünen Augitkruste vollkommen eingehüllt. Befreit man die Oberfläche der nicht von Augit umschlossenen Theile vom Kalk, so zeigt sich eine fettglänzende z. Th. glasglänzende gelbe, rothe bis dunkelrothbraune Oberfläche, welche dort, wo sie glasglänzend ist, wirkliche Krystallflächen, aber dort, wo sie fettglänzend ist (?) gerundete Aetzflächen erkennen lässt. Nur selten erlauben indess die Flächen eine wirkliche Messung durch das Reflexionsgoniometer. An einem Krystallbruchstück wurden die Flächen r $1\bar{1}0$, P $\bar{2}01$, w $\bar{1}32$, e $\bar{1}\bar{3}2$ und π $\bar{5}\bar{3}1$ nachgewiesen durch folgende Winkelmessungen:

	Gemessen	Theorie nach v. Rath u. Schrauf
$\bar{1}\bar{3}2 : \bar{2}01$	$= 45^0\, 06'$	$45^0\, 19{,}4'$ v. R.
$1\bar{1}0 : \bar{2}01$	$= 44\ \ 54$	$45\ \ 14{,}9$ „
$\bar{5}\bar{3}1 : \bar{2}01$	$= 27$ ca	$26\ \ 37$ S.
$\bar{5}\bar{3}1 : 1\bar{1}0$	$= 18$ ca	$18\ \ 38$ „
$\bar{1}32 : \bar{1}\bar{3}2$	$= 64\ \ 35$	$65\ \ 33{,}6$ v. R.
$\bar{1}32 : 1\bar{1}0$	$= 64\ \ 50$	$64\ \ 18$ „

Chemisches.

Um das Material für eine quantitative Analyse zu gewinnen, wurden die Kalkblöcke mit verdünnter Salzsäure behandelt, darauf vom Axinit möglichst augitfreie Stücke ausgesucht, gepulvert und in eine Lösung von Cadmiumborowolframiat vom specifischen Gewichte 3,2 gebracht, hierin sank der Axinit unter, während die übrigen Bestandtheile schwammen; bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte sich das Material rein, insbesondere frei von Granat, welcher noch eventuell hätte in der schweren Lösung untergesunken sein können.

Mein Freund Baumert hatte die Gefälligkeit, die quantitative Analyse auszuführen; er machte 4 verschiedene Aufschlüsse. Unter I sind die Resultate der quantitaven Analyse des Kali - Natron - Carbonat - Aufschlusses (1,6085 gr), unter II desgleichen zur Bestimmung der Borsäure nach Bodewig's Methode (0,5387 gr)[2]), unter III der Boraxaufschluss im Kohlensäurestrom zur Bestimmung des Eisenoxyduls (0,2820 gr) und unter IV Aufschluss mit Calciumcarbonat (0,5376 gr) zur Alkalienbestimmung; schliesslich bestimmte ich mit Hülfe der von Jannasch in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1889, Heft 2 angegebenen Methode das Wasser[1]); unter VI ist die von mir aus der Formel

$$\left\{\begin{array}{llllll} H_4 & (Mg_{20/17} & Fe_{25/17} & Ca_{270/17}) & Si_{11} & O_{44} \\ & (Al_{18/5} & Fe_{2/5} & B_2) & Si_9 & O_{36} \end{array}\right.$$

berechnete quantitative prozentische Zusammensetzung mitgetheilt.

---

1) Controlbestimmungen am Axinit von Treseburg ergaben 1,20 und 1,36% Wasser.

2) Vergl. Bodewig, Zeitschr. f. Krystallographie VIII. 211: Die Bestimmung der Borsäure in den Borosilicaten.

	Gefunden				Berechnet	
	I	II	III	IV u. V	VI	Diff.
SiO_2	39,26	—	—	—	40,76	1,5
CaO	—	29,70	—	—	30,21	0,51
FeO	—	—	3,65	—	3,60	0,05
MgO	1,81	2,20	—	—	2,00	0,00
MnO	2,80	—	—	—	2,84	0,04
Fe_2O_3	—	—	2,62	—	2,17	0,45
Al_2O_3	14,46	—	—	—	12,47	1,99
B_2O_3	—	4,91	—	—	4,76	0,15
K_2O	—	—	—	0,25	—	—
H_2O	—	—	—	1,22	1,22	0,00
Sa.				100,87	100,03	

Unsere Analyse differirt beträchtlich von den sonst bis jetzt bekannten Axinit-Analysen. Entsprechend dem Vorkommen des Minerals als Contactmineral des kohlensauren Kalks, hat unser Axinit vom Radauthal 10% Ca mehr als die Axinite von Cornwallis, Bourg d'Oisans und Treseburg; dafür ist sodann der Gehalt an Kieselsäure und Thonerde um einige Prozent geringer. Die Berechnung ergiebt ein wirkliches Orthosilicat; nun sagt auch Rammelsberg, dass aus seinen Analysen folge, dass die Axinite Orthosilicate seien; indess hat schon Whitfield[1]) gezeigt, dass aus seinen neuen und aus Rammelsberg's Analysen die Formel

$$H_2\,Al_3\,B\overset{''}{R}_4\,Si_5\,O_{21}$$ folgt.

Aus den Analysen Whitfield's für Axinit von Bourg d'Oisans und Cornwallis und der Rammelsbergischen von ersterem Fundpunkte berechnete ich die allgemeine Formel

$$\overset{''}{R}_2\,\overset{IV}{R}_2\,Si_3\,O_{11},$$ welche man auch

$$\left\{\begin{array}{l}\overset{''}{R}_2\,Si_2\,O_6\\ \overset{IV}{R}_2\,Si\,O_5\end{array}\right.$$ schreiben kann;

auch hiernach wären diese Axinite keine Orthosilicate. Merkwürdig ist, dass in allen 4 vollständigen bis jetzt bekannten Axinitanalysen sich B : (Mn + Fe + Mg) fast wie 1 : 1 verhält.

---

1) Americ. Journ. of Scieuxe III. Ser. 34. B. 286. S.

	Radauthal	Bourg d'Oisans		Cornwallis
	Baumert	Whitfield	Rammelsberg	Whitfield
B	0,140	0,132	0,160	0,132
Mn + Fe + Mg	0,135	0,128	0,184	0,163

Würde man dementsprechend nun annehmen, es sei im Axinit ein Mangan-, Eisen-, Magnesiumborat vorhanden, so verblieben bei den 4 Analysen so verschiedenartig zusammengesetzte Silicate als Reste, dass man auf diesem Wege zu einer bestimmten allgemeinen einfachen Formel nicht gelangen würde.

Halle a. S., Mitte Mai 1889.

Frühere Mittheilungen des Autors über einheimische Sächsisch-Thüringische Mineralien

finden sich:

1. Zeitschrift für die ges. Naturwissenschaften Bd. 49, 1877, S. 160, Bd. 50, 1877, S. 226 u. 293 (Zirkon, Apophyllit, Basalt aus Thüringen).
2. Zeitschr. f. d. g. Naturw. Bd. 51, 1878, S. 98 (Apophyllit aus dem Radauthal).
3. Zeitschr. f. d. g. Naturw. Bd. 51, 1878, S. 147 u. 340 (Tridymit auf Diabasporphyrit vom Spiessberg).
4. Zeitschr. f. d. g. Naturw. Bd. 51, 1878, S. 394 (Anatas-Krystall auf Albit von der Liebecke bei Wettin).
5. Zeitschr. f. d. g. Naturw. Bd. 51, 1878, S. 715 (Orthoklas von Gölpke).
6. Zeitschr. f. d. g. Naturw. Bd. 52, 1879, S. 266 (Die jungen Eruptivgesteine Südthüringens, Phonolith der Heldburg und seine Mineralien: besonders Sanidin, Zirkon, Heldburgit 884 und Analcim).
7. Zeitschr. f. d. g. Naturw. Bd. 51, 1879, S. 324 (Analcine auf Gabbro des Radauthales).
8. Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft, 8 II. 1879 (Heldburgit etc.).
9. Zeitschrift für Krystallographie, VI. 1882, S. 570 (Feuerblende von St. Andreasberg).

10. Zeitschrift für Naturwissenschaften, 1882, B. 55, S. 666 (Zundererz von Clausthal (= Neues Jahrbuch für Mineralogie, 1883, II. S. 112) und Arsensilber von Andreasberg).
11. Neues Jahrbuch für Mineralogie 1883, II. S. 112 (Plagionit von Wolfsberg).
12. Neues Jahrb. f. Min. 1881, II. Bd. (Monokliner Mesolith von der Pflasterkante bei Eisenach).
13. Zeitschr. f. d. Naturw. Bd. 56, 1883, S. 229 (Orthit von Schmiedefeld).
14. Zeitschr. f. Krystallographie, X. 1885, S. 187 (Orthit von Schmiedefeld, 2 Wiesen, Eselskopf etc., Datolith vom Hirschkopf, Albit von ebenda und Anatas vom Schlossberg bei Oberhof).
15. Zeitschr. f. Naturw., 56. 1883, S. 234 (Bavenoer Orthoklaszwillinge mit Zwillingsstreifung auf OP und $\infty \breve{P} \infty$ von Stützerbach).
16. Zeitschr. f. Naturw., 1883, Bd. 56, S. 660 (Orthit von Liebenstein).
17. Zeitschr. f. Naturw., 1883, Bd. 56, S. 660 (Kersantit von Lautenthal).
18. Ebenda, S. 661 (Basalte Süd-Thüringens).
19. „ Bd. 57, 1884, S. 73 (Calcit, Quarz u. Pyrit vom Harze).
20. „ S. 74 (Silberkiese).
21. „ S. 82 (Anatas vom Brand).
22. „ S. 487 (Zirkon von Brotterode).
23. „ S. 488 („ in den Hallischen Porphyren).
24. „ S. 678 (Granat u. Stilbit aus dem Radauthale).
25. „ S. 683 (Coelestin von Aschersleben).
26. „ S. 683 (Fluorit mit Epidot vom Petersberge).
27. „ S. 684 (Anhydrit von Stassfurt).
28. „ S. 676 (Amethyst von Zinnwald).
29. „ Bd. 58, 1885, S. 645 (Beobachtungen an Stassfurter Vorkommnissen: Pinnoit, Pikromerit [auch Bd. 58, S. 490], Kainit und Steinsalz).
30. „ Bd. 58, S. 87 (Jüngere Datolithe vom Waschgrund).
31. „ Bd. 58, S. 284 (Steinsalz und Kainit von der Agathe).
32. „ Bd. 59, S. 156 (Ueber ein neues Vorkommen grosser Blöditkrystalle im Leopoldshaller Schachte).
33. „ Bd. 60, S. 86 (Grosse Glauberite von Leopoldshall).
34. „ Bd. 61, S. 382, 340 etc. (Datolith vom Harz u. Thüringen).

Krystallographisch-optische Untersuchung einiger organischer Körper.

Von

Eugen Hoefinghoff, Gymnasiallehrer,
Luckau i. d. Lausitz.

Hierzu Tafel I.

I. Coffëidinjodid.

Wenn man Coffeidinsulfat mit Barythydrat zerlegt, so erhält man nach dem Abfiltriren eine wässerige Lösung von reinem Coffeidin. Diese neutralisirt man mit farbloser Jodwasserstoffsäure, dampft die Lösung ein und krystallisirt den Verdampfungsrückstand aus heissem Alkohol oder heissem Wasser um. Es bilden sich dann feine weisse, meist zu Drusen gruppirte Nadeln von Coffeidinjodid. Dieselben sind leicht löslich in heissem Wasser, etwas schwerer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Chloroform. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung nehmen die Krystalle blätterige oder tafelförmige Gestalt an.

Das Coffeidinjodid ist zusammengesetzt nach der Formel

$$C^7H^{12}N^4O,HJ.$$

Die aus mehreren Analysen im Mittel gefundenen Procentzahlen, welche zur Vergleichung mit den nach obiger Formel berechneten zusammengestellt sind, ergaben folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
J =	42,7 %	42,9 %
C =	28,03 „	28,3 „
H =	4,71 „	4,39 „

Geometrische Eigenschaften.

Die zur Messung vorliegenden Krystalle waren prismatisch nach der Hauptaxe (Fig. 1). In der Säulenzone waren meist nur die Flächen a und b vertreten und unter diesen b vielfach so vorherrschend, dass die Krystalle nach dieser Fläche tafelartig erschienen. Daneben trat an einigen Krystallen die Fläche x untergeordnet auf. An den Enden bildeten c und d in ziemlich gleicher Ausbildung die Begrenzung. Nur an einem Krystall wurde p als natürliche Fläche mit Sicherheit beobachtet. Da jedoch das Salz nach dieser Fläche vorzüglich spaltbar ist, so war es leicht, dieselbe künstlich hervorzurufen. Diese Spaltflächen wurden bei der Messung mitbenutzt. Die Beschaffenheit der gleichnamigen Flächen war an den einzelnen Krystallen recht verschieden; bald war die eine, bald die andere glatt und spiegelnd. Doch zeigte sich in den Messungsresultaten eine recht gute Uebereinstimmung.

Die nähere krystallographische und optische Untersuchung ergab, dass die Krystalle dem triklinen System zuzuweisen sind.

Wir nehmen an

$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \infty$$
$$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \breve{\infty}$$
$$c = (\infty a : \infty b : c) = 0P$$
$$p = (a : b' : c') = ,P$$

und legen der Berechnung folgende Fundamentalwinkel zu Grunde

$$a : b = \infty P \bar{\infty} : \infty P \breve{\infty} = (100) : (0\bar{1}0) = 67^0\ 1'$$
$$a : c = \infty P \infty : 0P = (100) : (001) = 91^0\ 5'$$
$$b : c = \infty P \breve{\infty} : 0P = (0\bar{1}0) : (100) = 95^0\ 44'$$
$$b : p = \infty P \breve{\infty} : ,P = (0\bar{1}0) : (\bar{1}11) = 68^0\ 5'$$
$$a : p = \infty P \breve{\infty} : ,P = (100) : (\bar{1}11) = 56^0\ 36'$$

Daraus ergiebt sich das Axenverhältniss

$$\breve{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0,88394 : 1 : 1,29735.$$

Die schiefen Axen- und Hauptschnittswinkel, gemessen im Oktanten vorn rechts oben sind sodann

$$\alpha = 83^0\ 18'\ 24'' \qquad A = 84^0\ 16'$$
$$\beta = 93^0\ 37'\ 26'' \qquad B = 91^0\ 5'$$
$$\gamma = 113^0\ 13'\ 42'' \qquad C = 112^0\ 59'$$

Die beobachteten Formen sind somit

$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$$
$$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \breve{\infty} = [010]$$
$$c = (\infty a : \infty b : c) = 0P = [001]$$
$$m = (a : b : \infty c) = \infty{}'P = [1\bar{1}0]$$
$$d = (\infty a : b : \tfrac{1}{2}c) = \tfrac{1}{2}{}'P,\breve{\infty} = [0\bar{1}2]$$
$$p = (\acute{a} : b : c) = {}_{,}P = [\bar{1}11]$$

Für diese Formen ergeben sich aus den Grunddimensionen folgende Kanten und Hauptschnittswinkel

für $p = {}_{,}P = [\bar{1}11]$
X[1]) = 68° 5′
Y = 56° 36′
Z = 63° 20′
μ = 35° 23′ 46″
ν = 58° 13′ 40″
ϱ = 40° 3′ 56″
π = 56° 37′ 40″
σ = 61° 57′ 17″
τ = 51° 16′ 25″

für $m = \infty{}'P = [1\bar{1}0]$
X = 61° 35′ 34″
Y = 51° 23′ 26″
Z = 95° 54′ 40″
σ = 61° 57′ 17″
τ = 51° 16′ 25″

für $d = \tfrac{1}{2}{}'P,\breve{\infty} = [0\bar{1}2]$
X = 51° 3′
Y = 101° 33′
Z = 33° 13′
ϱ = 52° 23′ 10″
π = 30° 55′ 14″

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der gemessenen und der aus den Fundamentalwinkeln berechneten Kantenwinkel.

---

1) Unter X, Y, Z ist die Neigung der jedes Mal angeführten Fläche zu dem brachydiagonalen, makrodiagonalen, basischen Hauptschnitt zu verstehen. Ferner bedeutet

μ die Neigung von X zur Axe c	ν die zur Axe a
ϱ „ „ „ Y „ „ c	π „ „ „ b
σ „ „ „ Z „ „ a	τ „ „ „ b.

Kante	berechnet	gemessen
100 : 010	112° 59′	* [1]
100 : 001	91° 5′	*
100 : $1\bar{1}0$	128° 36′ 34″	128° 33′
100 : $\bar{1}11$	56° 36′	*
010 : 100	84° 16′	*
$0\bar{1}0$: $\bar{1}11$	68° 5′	*
$0\bar{1}0$: $1\bar{1}0$	128° 24,5′	128° 25′
001 : $1\bar{1}0$	95° 54′ 40″	95° 49″
001 : $\bar{1}11$	63° 20′	63° 13′
$1\bar{1}0$: $1\bar{1}\bar{1}$	147° 25,7′	147° 29″
001 : $0\bar{1}2$	101° 33′	101° 31″
$0\bar{1}0$: $0\bar{1}2$	128° 57′	128° 57″
100 : $0\bar{1}2$	146° 47′	146° 41′

Physikalische Eigenschaften.

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich im parallelen polarisirten Lichte, dass das Maximum der Auslöschung auf der Fläche $b = \infty P \breve{\infty}$, welches der Schnittlinie der optischen Axenebene mit dieser Fläche entspricht, einen Winkel von $63\frac{1}{2}^0$ mit der Kante b : m nach hinten oben und einen Winkel von 92° mit der Kante b : p bildet. Auf p schliessen die Maxima der Auslöschung mit der Kombinationskante zu b einen Winkel von $17\frac{1}{2}^0$ resp. $72\frac{1}{2}^0$ ein. Spaltblättchen nach dieser Fläche lassen erkennen, dass letztere Auslöschungsschiefe der optischen Axenebene entspricht, ferner, dass eine der optischen Mittellinien nahezu senkrecht austritt. Das Axenbild, welches im convergenten polarisirten Lichte zu beobachten ist, erweckt beim ersten Anblick den Eindruck gekreuzter Dispersion; doch ergab eine genauere Untersuchung vermittelst des Schneiderschen Apparates, dass dieselbe in Wirklichkeit asymmetrisch ist. Der Sinn derselben um die auf p austretende Mittellinie ist $\varrho < v$. Die Doppelbrechung ist sehr stark, nur in den dünnsten Blättchen erhält man bunte Ringe; ihr Charakter ist negativ.

---

1) Das Sternchen * bedeutet in der Tabelle Grunddimension.

Es wurde nun im Grothschen Axenwinkelapparat an einem Spaltblättchen nach p der optische Axenwinkel = 2Ha in Cassiaöl gemessen und im Mittel aus wiederholten Messungen gefunden

für Lithiumlicht 2Ha = 66° 8′
für Natriumlicht 2Ha = 67° 22′
für Thalliumlicht 2Ha = 68° 2′

Alsdann wurde zur Bestimmung des Brechungsexponenten des Cassiaöls, welches eine Temp. von 24° C. hatte, das Minimum der Ablenkung δ für die verschiedenen Lichtarten bei einem Prismenwinkel von $\alpha = 60^0\ 7^1/_2{}'$ gemessen und im Mittel gefunden

für Lithiumlicht $\delta = 42^0\ 26^1/_2{}'$
Natriumlicht $\delta = 43^0\ 17'$
Thalliumlicht $\delta = 44^0\ 8'$.

Hieraus ergiebt sich der Brechungsexponent des Cassiaöls nach der Formel

$$n = \frac{\sin \frac{\alpha + \delta}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}} \text{ und zwar}$$

für Lithiumlicht n = 1,5575
für Natriumlicht n = 1,5663
für Thalliumlicht n = 1,5758

Es ist nun der optische Axenwinkel in Luft = 2E bestimmt durch die Gleichung

$$\sin E = n \,.\, \sin Ha,$$

wo Ha den halben Axenwinkel in Oel bedeutet. Hieraus ergiebt sich

für Lithiumlicht 2E = 116° 23′ 10″
für Natriumlicht 2E = 120° 39′ 20″.
für Thalliumlicht 2E = 123° 40′

Leider war es unmöglich, den wirklichen Axenwinkel zu bestimmen, da die leichte Spaltbarkeit nach p es verhinderte, einen Schliff senkrecht zu dieser Fläche, behufs Messung auch des anderen Axenwinkels in Oel, herzustellen.

Die Krystalle des Coffeidinjodids sind glasglänzend und zeigen neben der mehrfach erwähnten ausgezeichneten Spaltbarkeit nach p = ($\bar{1}$11) noch eine weniger deutliche

nach m = ($\bar{1}10$). Unmittelbar nach ihrer Herstellung sind sie vollkommen wasserhell, nehmen aber nach längerem Liegen eine schwach weingelbe Färbung an.

II. Cofféidinplatinchlorid.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Coffeidinchlorids mit Platinchlorid und einigen Tropfen Salzsäure, so krystallisiren beim Stehen über Schwefelsäure spiessige, rothgelbe Krystalle aus, welche theils einzeln, theils zu Gruppen vereinigt sind. Versucht man die Lösung einzudampfen, so tritt meist völlige Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Platin ein.

Das Coffeidinplatinchlorid ist zusammengesetzt nach der Formel:

$$[C^7H^{12}N^4O \,.\, HCl]^2PtCl^4 + 4H^2O.$$

	Aus der Analyse wurde gefunden	Nach obiger Formel berechnet
H_2O	8,66 %	8,65 %
Pt	26,36 %	26,37 %

Geometrische Eigenschaften.

Die zur Untersuchung vorliegenden Krystalle (Fig. 2) des Coffeidinplatinchlorids waren dünne, schmale Tafeln von 1—2 mm Länge. In der Säulenzone waren stets die Flächen a, m, n und b, letztere vorherrschend, ausgebildet. Die Beschaffenheit der Krystallflächen war nur in dieser Zone einigermassen gut. Dagegen waren unter mehr als hundert Krystallen nur zwei, welche eine Ausbildung von Flächen, und zwar beidemal von c, x und z, wenigstens an einem Ende zeigten. Ringsherum ausgebildet war nicht ein einziges Individuum. Aus den Resultaten der Messung und optischen Untersuchung ergab sich, dass das Coffeidinplatinchlorid dem triklinen System zuzuweisen ist. Jedoch wurde nur ein einziges mikroskopisch kleines Individuum, welches nähere Messungen nicht zuliess, als einfacher Krystall erkannt. Alle übrigen erwiesen sich als Zwillinge. Zwar waren dieselben ihrer äusseren Erscheinung nach nicht als

solche zu erkennen, doch stellte die optische Untersuchung die Zwillingsnatur ausser Zweifel. Im polarisirten Lichte beobachtet man nämlich, dass die Krystalle aus zwei optisch verschieden orientirten Theilen aufgebaut sind, welche auf der Fläche b eine symmetrische Auslöschung von 14^{0} zur Zusammensetzungsebene zeigen. Letzteres ist die Fläche a(100). Aus der Vertheilung der gleichen Winkel an den verwachsenen Individuen geht hervor, dass die Verwachsungsebene nicht zu gleicher Zeit Zwillingsebene ist. Es sind an den Zwillingen (vergl. Fig. 2) immer die Kantenwinkel vorn rechts und hinten links, und vorn links und hinten rechts einander gleich. Zwillingsebene ist demnach eine auf der Axe c senkrecht stehende Ebene. Das eine Individuum ist um 180^{0} gegen das andere um Axe c gedreht und mit diesem in obiger Zusammensetzungsfläche vereinigt. Dabei können sich die Flächen c, x, z beider Individuen nicht ohne Weiteres in gemeinschaftlichen Kanten treffen, da sie ja gegen die in eine Ebene fallenden Längsflächen b und b ungleich, wenn auch nur wenig verschieden geneigt sind.[1]) Ob an den Krystallen diese Differenz sich durch vorspringende Ecken andeutet, oder ob eine ausgleichende Ueberwachsung stattfindet, wie es bei den Plagioklaszwillingen im rhombischen Schnitt der Fall ist, konnte bei der mangelhaften Beschaffenheit des vorliegenden Materials nicht ausgemacht werden.

Wählte man an den Krystallen eine Aufstellung, bei der die jetzigen Axen $\grave{c}$, $\breve{a}$, $\bar{b}$ zu den Axen $\bar{b}$, $\grave{c}$, $\breve{a}$ und die jetzigen Flächen a(100) und b(010) zu 0P(001) und $\infty P \bar{\infty}$(100) würden, so würde das vorliegende Zwillingsgesetz lauten:

Das II. (bisherige hintere) Individuum ist gegen das I. um 180^{0} um Axe b gedreht und mit seinem (00$\bar{1}$) an (00$\bar{1}$) des I. gesetzt. Dabei sind a(001) und b(100) bei beiden Individuen parallel. Zwillingsebene ist eine senkrecht auf Axe b stehende Ebene, Zusammensetzungsfläche ist a(001). Unsere Zwillinge wären somit ganz denen des Plagioklas

1) In Figur 2 ist dies wegen der geringen Differenz nicht dargestellt worden.

nach dem Periklingesetz verbundenen analog. Polysynthetische Verwachsungen wurden hier und da beobachtet. Es kommen auch Zwillinge vor, deren beide Individuen mit der Fläche b verwachsen sind. Solche, deren Zwillingsebene gleichzeitig Zusammensetzungsfläche ist, wurden nicht beobachtet.

Es wurden angenommen

$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$$
$$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \breve{\infty} = [010]$$
$$c = (\infty a : \infty b : c) = 0P = [001]$$
$$n = (a : b' : \infty c) = \infty {}'P = [1\bar{1}0]$$
$$x = (\infty a : b' : c) = {}'P,\breve{\infty} = [0\bar{1}1]$$

und der Berechnung zu Grunde gelegt

$$b : n = \infty P \breve{\infty} : \infty {}'P = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0) = 121^0\ 25'$$
$$a : n = \infty P \bar{\infty} : \infty {}'P = (100) : (1\bar{1}0) = 142^0\ 35'$$
$$a : c = \infty P \bar{\infty} : 0P = (100) : (001) = 118^0\ 31'$$
$$a : x = \infty P \bar{\infty} : {}'P,\breve{\infty} = (100) : (0\bar{1}1) = 111^0\ 51'$$
$$c : x = 0P : {}'P,\breve{\infty} = (001) : (0\bar{1}1) = 150^0\ 54'$$

so ergiebt sich das Axenverhältniss:

$$\breve{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}8100 : 1 : 0{,}6214,$$

ferner die schiefen Axen- und Hauptschnittswinkel, gemessen im Oktanten vorn rechts oben:

$A = 91^0\ 27'\ 2''$	$\alpha = 88^0\ 23'\ 22''$
$B = 118^0\ 31'$	$\beta = 118^0\ 31'\ 25''$
$C = 96^0$	$\gamma = 96^0\ 2'\ 29''$

Die an den Krystallen beobachteten Flächen erhalten sodann folgende Symbole:

$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$$
$$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \breve{\infty} = [010]$$
$$c = (\infty a : \infty b : c) = 0P = [001]$$
$$m = (a : b : \infty c) = \infty P' = [110]$$
$$n = (a : b' : \infty c) = \infty {}'P = [1\bar{1}0]$$
$$x = (\infty a : b' : c) = {}'P,\breve{\infty} = [0\bar{1}1]$$
$$z = (\infty a : b : c) = {},P'\breve{\infty} = [011]$$

Für diese einzelnen Gestalten ergaben sich durch Rechnung aus den Fundamentalwinkeln folgende Winkelgrössen

für m = ∞P' = [110]
X[1]) = 50° 36' 51"
Y = 33° 23' 9"
Z = 112° 38' 42"
σ = 47° 22' 29½"
τ = 36° 35' 1½"
für n = ∞'P = [1$\bar{1}$0]
X = 58° 35'
Y = 37° 25'
Z = 113° 13' 1"
σ = 54° 40' 29"
τ = 41° 22'
für x = 'P,$\breve{\infty}$ = [0$\bar{1}$1]
X = 62° 21' 2"
Y = 111° 51'
Z = 29° 6'
ϱ = 56° 59' 8"
π = 31° 24' 14"
für z = ,P'$\breve{\infty}$ = [011]
X = 60° 7' 20"
Y = 117° 38' 10"
Z = 28° 35' 38"
ϱ = 59° 18' 34"
π = 32° 18' 4"

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der gemessenen und der aus den Fundamentalwerthen berechneten Kombinationskantenwinkel:

Kante	berechnet	gemessen
(100) : (010)	96°	96°
(100) : (001)	118° 31'	*
(010) : (001)	91° 27'	91° 23'
(100) : (1$\bar{1}$0)	142° 35'	*
(100) : (0$\bar{1}$1)	111° 51'	*
(010) : (1$\bar{1}$0)	121° 25'	*
(001) : (0$\bar{1}$1)	150° 54'	*
(100) : (011)	146° 36,9'	146° 25'

---

1) Die Bedeutung von X, Y, Z, σ, τ u. s. w. ist dieselbe wie oben S. 4 angeführt worden ist.

Kante	berechnet	gemessen
(010) : (011)	129° 23,1′	129° 5′
(001) : (011)	151° 34,4′	151° 53′ ca.
(001) : (<u>001</u>)[1]	122° 53,4′	123° 6′

Physikalische Eigenschaften.

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich in parallelem Lichte, dass das Maximum der Auslöschung, welches der optischen Axenebene entspricht, auf b = ∞P∞̆ einen Winkel von 14° mit der vertikalen Säulenkante nach vorn oben einschliesst. Im convergenten polarisirten Lichte wird auf b der mittlere Theil des Axenbildes sichtbar, doch steht die Mittellinie der optischen Axe nicht senkrecht auf dieser Fläche. Die Doppelbrechung ist hier positiv. Die Krystalle des Coffeidinplatinchlorids sind sehr spröde, zeigen lebhaften Glasglanz und sehen orange bis morgenroth aus.

III. *α* Homobetain-Platinchlorid.

Die Darstellung[2]) des *α* Homobetain-Platinchlorids geschah auf folgende Weise: Ein Theil Alanin wurde in überschüssiger concentrirter Kalilauge gelöst, darauf etwas mehr als 3 Theile Jodmethyl und dann soviel Methylalkohol zugefügt, dass eine gleichartige Mischung entsteht. Ueberlässt man diese nun sich selbst, so tritt alsbald Erwärmung derselben ein, und nach und nach geht ihre anfangs stark alkalische Reaktion in eine entschieden saure über. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, ist es nöthig, die Mischung aufs neue durch etwas concentrirte Kalilauge alkalisch zu machen und dies so oft zu wiederholen, bis schliesslich selbst auch nach einem weiteren Zusatz von Jodmethyl die alkalische Reaktion nicht mehr aufgehoben wird. Zur Beschleunigung obiger Reaktionen wurde die Mischung nach

1) Das unterstrichene Symbol bezieht sich auf das hintere Individuum des in Fig. 2 dargestellten Zwillings, welches zu dem vorderen sich in Zwillingsstellung befindet.

2) Julius Weiss, Ueber Cholin und verwandte Verbindungen. Diese Zeitschrift Bd. 60.

jedesmaligem Zusatz von Kalilauge längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Um nun das gebildete Reactionsprodukt abzuscheiden, neutralisirt man die Flüssigkeit mit Jodwasserstoffsäure und destillirt erst den überschüssigen Methylalkohol auf dem Wasserbade ab. Der restirende syrupartige Rückstand wurde hierauf nach dem Verdünnen mit Wasser mit einer concentrirten Jod-Jodkaliumlösung versetzt, wobei sich sofort eine schwarzbraune ölartige Masse ausschied, die jedoch nach längerem Stehen schwarzbraune, an der Luft leicht zerfliessliche Nädelchen bildete. Diese, vermuthlich das Perjodid des Betains, wurden nach dem Abfiltriren und Absaugen durch Pressen zwischen Fliesspapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit, sodann in Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war, gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Hierbei geht das Perjodid in das jodwasserstoffsaure Betain über, welches nach dem Filtriren und Eindampfen als eine schwach bräunlich gefärbte, sehr hygroskopische Krystallmasse zurückbleibt. Diese, durch Chlorsilber in das chlorwasserstoffsaure Salz übergeführt, bildet als solches weisse, ebenfalls sehr leicht zerfliessliche Krystalle, welche in das Platindoppelsalz verwandelt, nach öfterem Umkrystallisiren aus salzsäure-haltigem Wasser, schön ausgebildete, tafelförmige, orangerothe Krystalle ergaben.

Dies Platindoppelsalz enthält kein Wasser und lieferte bei der daraus ausgeführten Analyse folgenden Platingehalt.

Gefunden	Berechnet aus der folgenden Formel
28,87 % Pt.	28,96 % Pt.

Unter Zugrundelegung der von J. W. Brühl[1]) gefundenen Formel ist die Constitutionsformel des a-Homobetain-Platinchlorids

$$\left[N \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ CH < \begin{matrix} CH^3 \\ COOH \end{matrix} \\ Cl \end{cases} \right]^2 PtCl^4$$

1) Ber. d. chem. Ges., 1876. I. 37.

Geometrische Eigenschaften.

Die nach Fläche a tafeligen Krystalle des α Homo-Betain-Platinchlorids sind etwa 5 mm lang und 2—3 mm breit. Vorherrschend zeigen sie die Flächen a, m, p und s (Fig. 3), untergeordnet x und u, nur an je einem Krystall fanden sich r und d (Fig. 4). Die Flächen der Säulenzone sind fast immer vertikal gestreift und geben auf dem Reflexionsgoniometer mehrere oder sehr in die Breite gezogene Bilder. Die übrigen Flächen hingegen sind glatt und glänzend, die Reflexbilder dementsprechend gut, vielfach sogar vorzüglich. Aus den Resultaten der Messung und optischen Untersuchung ergab sich, dass die Krystalle dem monoklinen System angehören.

Demnach wurden gewählt

$$m = (a : b : \infty c) = \infty P$$
$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \infty$$
$$p = (\grave{a} : b : c) = + P$$

und der Berechnung folgende Fundamentalwinkel zu Grunde gelegt

$$p : p = + P : + P = \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1 = 115^0\ 36'$$
$$m : m = \infty P : \infty P = 110 : 1\bar{1}0 = 101^0\ 43'$$
$$a : p = \infty P \bar{\infty} : + P = 100 : \bar{1}11 = 117^0$$

Hieraus ergiebt sich das Axenverhältniss

$$\grave{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}84558 : 1 : 0{,}74622$$
$$\beta = 74^0\ 18'\ 34''.$$

Die beobachteten Formen erhalten sodann folgende Symbole

$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$$
$$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \grave{\infty} = [010]$$
$$m = (a : b : \infty c) = \infty P = [110]$$
$$x = a : 2b : \infty c) = \infty P \bar{2} = [210]$$
$$u = (2a : b : \infty c) = \infty P \grave{2} = [120]$$
$$p = (a' : b : c) = + P = [\bar{1}11]$$
$$r = (2a' : b : 2c) = + 2P \grave{2} = [\bar{1}21]$$
$$d = (a' : 2b : 2c) = + 2P \bar{2} = [\bar{2}11]$$
$$s = (\infty a : b : c) = P \grave{\infty} = [011]$$

Für die einzelnen Gestalten ergaben sich folgende Winkelwerthe:

Für $m = \infty P = [110]$
$X = 50^0\ 51'\ 30''$
$Y = 39^0\ 8'\ 30''$
$Z = 102^0\ 6'\ 27''$

für $x = \infty P\bar{2} = [210]$
$X = 67^0\ 51'\ 8''$
$Y = 22^0\ 8'\ 52''$
$Z = 104^0\ 30'\ 38''$

für $s = P\grave{\infty} = [011]$
$X = 54^0\ 18'\ 25''$
$Y = 77^0\ 18'\ 45''$
$Z = 35^0\ 41'\ 35''$

für $u = \infty P\grave{2} = [120]$
$X = 31^0\ 33'\ 32''$
$Y = 58^0\ 26'\ 28''$
$Z = 98^0\ 8'\ 12''$

für $p = +P = [\bar{1}11]$
$X = 57^0\ 48'$
$Y = 54^0\ 18'\ 58''$
$Z = 64^0\ 6'\ 18''$
$\mu = 48^0\ 8'\ 14''$
$\nu = 57^0\ 33'\ 12''$
$\varrho = 53^0\ 16'\ 7''$
$\sigma = 49^0\ 47'$

für $d = 2P\bar{2} = [\bar{2}11]$
$X = 67^0\ 59'\ 47''$
$Y = 38^0\ 47'\ 28''$
$Z = 73^0\ 14'\ 52''$
$\mu = 32^0\ 47'\ 18''$
$\nu = 72^0\ 54'\ 8''$
$\varrho = 53^0\ 16'\ 7''$
$\sigma = 67^0\ 4'\ 55''$

für $r = 2P\grave{2} = [\bar{1}21]$
$X = 35^0\ 1'\ 7''$
$Y = 67^0\ 10'\ 9''$
$Z = 72^0\ 4'\ 7''$
$\mu = 48^0\ 8'\ 14''$

$\nu = 57^0\ 33'\ 12''$
$\varrho = 28^0\ 1'\ 24''$
$\sigma = 30^0\ 39'\ 48''$

In der nachstehenden Tabelle sind die gemessenen und durch Rechnung aus den Fundamentalwerthen gefundenen Combinationskantenwinkel zur Vergleichung zusammengestellt:

Kante	berechnet	gemessen
$\bar{1}\bar{1}1 : \bar{1}11$	$115^0\ 36'$	*
$110 : 1\bar{1}0$	$101^0\ 43'$	*
$\bar{1}00 : \bar{1}\bar{1}1$	117^0	*
$011 : 0\bar{1}1$	$108^0\ 36{,}8'$	$108^0\ 36'$
$011 : 100$	$102^0\ 41{,}7'$	$102^0\ 37'$
$011 : \bar{1}11$	$140^0\ 18{,}7'$	$140^0\ 20'$
$011 : \bar{1}\bar{1}1$	$98^0\ 29{,}7'$	$98^0\ 43'$
$0\bar{1}0 : \bar{1}\bar{2}1$	$141^0\ 33'$	$141^0\ 31'$
$\bar{1}\bar{2}1 : \bar{1}\bar{1}1$	$160^0\ 39'$	$160^0\ 38'$
$\bar{1}00 : \bar{2}11$	$141^0\ 12{,}5'$	$141^0\ 8'$
$\bar{2}11 : \bar{1}11$	$155^0\ 47{,}5'$	$155^0\ 41'$
$100 : 010$	90^0	$90^0\ 6'$
$100 : 120$	$131^0\ 33{,}5'$	$131^0\ 36'$
$100 : 210$	$157^0\ 51'$	$157^0\ 27'$
$\bar{1}11 : \bar{1}10$	$133^0\ 30{,}5'$	$133^0\ 22'$

Physikalische Eigenschaften.

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen sich die Maxima der Auslöschung auf dem Orthopinakoid $a = \infty P \overline{\infty}$ senkrecht und parallel zur Vertikalaxe orientirt. Auf den Säulenflächen (110) und ($1\bar{1}0$) liegen sie symmetrisch und unter 7^0 nach hinten unten gegen die vordere Säulenkante geneigt. Bei Anwendung von convergentem polarisirten Lichte bemerkt man auf dem Orthopinakoid in Luft den Austritt einer optischen Axe, in Cassiaöl auch den der anderen, wenngleich nur undeutlich. Der Axenwinkel wurde hier für weisses Licht auf etwa 93^0 geschätzt. Behufs genauerer Bestimmung der Lage der optischen Axen wurde die Symmetrieebene, welche zugleich optische Axenebene ist, künstlich angeschliffen. Auf derselben zeigte sich das Maximum der Auslöschung, welches der ersten Mittellinie

entspricht, für Natriumlicht um 81° gegen die Vertikalaxe nach hinten oben, das der zweiten entsprechende um 9° nach vorn oben geneigt. Es wurden nun Schliffe senkrecht zur ersten und zur zweiten Mittellinie hergestellt. In beiden zeigt sich die Dispersion geneigt und sehr stark; im ersteren Präparat ist sie $\varrho < v$, im letzteren $\varrho > v$. Der Charakter der Doppelbrechung ergab sich um die erste Mittellinie als positiv für Lithium- und Natriumlicht, dagegen als negativ für Thalliumlicht. Um die zweite Mittellinie war dieselbe, wie es zu erwarten war, negativ für Lithium- und Natriumlicht, positiv für Thalliumlicht.

Im Groth'schen Axenwinkelapparat wurde sodann der scheinbare spitze Axenwinkel in Oel = 2Ha gemessen und als Mittel aus mehreren Messungen gefunden

für Lithiumlicht 2Ha = 85° 33′
für Natrium „ 2Ha = 93° 46′
für Thallium „ 2Ha = 100° ca.

Hierauf wurde ebenso der scheinbare stumpfe Axenwinkel in Oel bestimmt, welcher war:

für Lithiumlicht $2Ho_1$ = 105° 56′
für Natrium „ $2Ho_1$ = 97° 52′
für Thallium „ $2Ho_1$ = 91° 34′

Die für Thalliumlicht gefundenen Werthe sind wenig zuverlässig, weil die Substanz diese Lichtsorte fast vollständig absorbirt.

Als Brechungsexponent des benutzten Cassiaöls wurde vermittelst Einstellung auf das Minimum der Ablenkung beim Durchgang des Lichtes durch ein mit dem Oel gefülltes Hohlprisma gefunden für den ersten Fall:

für Lithiumlicht n = 1,56883
für Natriumlicht n = 1,57825 } bei 22° C.
für Thalliumlicht n = 1,5878

im zweiten Falle ergab sich

für Lithiumlicht n_1 = 1,5674
für Natriumlicht n_1 = 1,5769 } bei 22° C.
für Thalliumlicht n_1 = 1,5863

Der scheinbare stumpfe Axenwinkel für Oel von dem Brechungsexponenten n berechnet sich hieraus nach der Formel

$$\sin Ho = \frac{n_1 \sin Ho_1}{n}$$

Man erhält

$2Ho = 105^0\ 48'$ für Lithiumlicht
$2Ho = 97^0\ 45'$ „ Natriumlicht
$2Ho = 91^0\ 27'$ „ Thalliumlicht.

Aus diesen Daten berechnet sich der wahre spitze Axenwinkel 2Va für die angewandten Lichtarten nach der Formel

$$tgVa = \frac{\sin Ha}{\sin Ho} \text{ zu}$$

$2Va = 80^0\ 39'$ für Lithiumlicht
$2Va = 88^0\ 12'$ „ Natriumlicht
$2Va = 93^0\ 52'$ „ Thalliumlicht.

Da der letzte Werth jedenfalls ungenau ist, so wurde zur Kontrolle der wahre spitze Axenwinkel für Thalliumlicht auch nach der Cauchy'schen Dispersionsformel

$$Va = A - \frac{B}{\lambda^2}$$

berechnet, wo Va den halben gesuchten Winkel, A und B Constanten, die aus den bereits bekannten Axenwinkeln für Lithium und Natrium zu finden sind, λ die Wellenlänge der betreffenden Lichtart bedeuten und das negative Vorzeichen zu nehmen ist, weil um die erste Mittellinie die Dispersion $\varrho < \nu$ besteht.

Nimmt man die Wellenlängen für die drei Lichtarten zu resp. 671, 589 und 535 milliontel mm an, so findet man

$$2Va_{\tau} = 95^0\ 10{,}66'.$$

Aus der Betrachtung der drei wirklichen Axenwinkel ergiebt sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass in Folge der starken Dispersion der spitze Axenwinkel für Lithium und Natrium in den stumpfen für Thallium übergeht und umgekehrt, dass also die erste Mittellinie für Lithium- und Natriumlicht, zweite für Thalliumlicht ist. Da aber der Charakter der Doppelbrechung beim Uebergang des spitzen optischen Axenwinkels in den stumpfen sich ebenfalls ändert, so tritt eine Aenderung in der Anordnung der optischen Elasticitätsaxen für rothes, gelbes und grünes Licht nicht ein.

Berechnet man noch nach der Formel

$$\beta = \frac{n \,.\, \sin Ha}{\sin Va}$$

den mittleren Brechungsexponenten β der Substanz, so erhält man

$$\beta = 1{,}6464 \text{ für Lithiumlicht}$$
$$\beta = 1{,}6555 \text{ für Natriumlicht.}$$

Das α Homo-Betain-Platinchlorid sieht morgenroth aus.

IV. β Homobetain-Platinchlorid.

Zur Darstellung[1]) des β Homobetain-Platinchlorids wurde β Jodpropionsäure sechs Stunden lang mit einer wässerigen 33⁰/₀ igen Lösung von Trimethylamin, — letztere im Ueberschuss, — auf 100⁰ in einer Druckflasche erhitzt. Die Flüssigkeit blieb nach dem Erkalten klar. Nach dem Abdampfen derselben resultirte eine weisse, ziemlich luftbeständige Krystallmasse, die, um sie in das entsprechende Chlorid überzuführen, nach dem Auflösen in Wasser mit Chlorsilber behandelt wurde. Die von ausgeschiedenem Jodsilber abfiltrirte und abgesaugte Flüssigkeit wurde sodann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und durch Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz verwandelt. Hierbei schied sich sofort ein orangerothes, körnig krystallinisches Platinsalz aus, das nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser folgenden Platingehalt ergab:

	gefunden im Mittel	berechnet aus der folgenden Formel
Pt	29,25 %	29,55 %

Die Constitutionsformel ist

$$\left[N \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ CH^2 - CH^2 - CO\,.\,OH \\ Cl \end{cases} \right]^2 PtCl^4$$

---

1) Julius Weiss: Ueber Cholin und verwandte Verbindungen. Zeitschrift f. Naturwissenschaften Bd. 60. Halle 1887. Seite 253 etc.

Geometrische Eigenschaften.

Das β Homobetain-Platinchlorid krystallisirt monoklin. Die zur Messung vorliegenden Krystalle waren meist nach allen Richtungen ziemlich gleichmässig ausgedehnt. Der Durchmesser betrug wenig mehr als 1 mm. Vorherrschende Flächen waren in der Säulenzone m, an den Enden d und e (Fig. 5). Daneben traten untergeordnet die Flächen a, c und i auf; nur in einem Falle wurden die Flächen s und t beobachtet (Fig. 6). In seltneren Fällen waren die Krystalle dünn und langgestreckt nach der Vertikalaxe. Bei $^1/_2$ mm Dicke hatten diese eine Länge bis zu 3 mm.

An einer Reihe von Krystallen wurden Zwillingsbildungen beobachtet und zwar erfolgen dieselben nach zwei Gesetzen. In dem einen Falle ist das Orthopinakoid $\infty P \bar{\infty}$ (100) Zwillingsebene. Zwillinge dieser Art sind ihrer äusseren Erscheinung nach nicht von den einfachen Krystallen zu unterscheiden. Erst genauere Messungen und besonders optische Untersuchungen lassen die Zwillingsverwachsungen sicher als solche erkennen. Es besitzen nämlich das positive und negative Orthohemidoma fast gleiche Neigung zur Vertikalaxe und so erklärt es sich, dass die Winkel vom Orthohemidoma zur Säule, welche bei den Zwillingsverwachsungen nach $\infty P \bar{\infty}$ vorn und hinten gleich sein müssen, bei den einfachen Krystallen nur eine geringe, kaum einen Grad betragende Abweichung zeigen. Es wurde mehrfach beobachtet, dass die Verwachsung der Individuen nicht in der Zwillingsebene erfolgt, sondern die Abgrenzung derselben gegen einander eine unregelmässige ist, indem (vergl. Fig. 7[1]) Theile des vorderen Individuums nach hinten, solche des hinteren nach vorn übergreifen. Die Grenzlinie kann gelegentlich als eine feine, unregelmässig über Säulen und Domenflächen verlaufende Naht beobachtet werden. Diese übergreifende Verwachsung bringt es mit sich, dass Theile je der hinteren und vorderen Domenflächen, welche verschiedenen Individuen angehören, neben einander zu liegen kommen, wie es bei den Karls-

---

1) Der Krystall ist so gezeichnet, dass seine rechte Seite nach vorn gerichtet ist.

bader Zwillingen des Orthoklases von der Kombination P . M . T . x mit den Flächen P und x der verzwillingten Krystalle der Fall ist. Ganz analog wie bei diesem Mineral die Flächen P und x, so fallen bei uns die Domenflächen e und d (101 und $\bar{1}$01) beinahe in eine Ebene, und, wie die Messungen wahrscheinlich machen, findet auch beim β Homobetain-Platinchlorid eine ausgleichende Ueberwachsung statt, in Folge deren die nicht ganz parallelen Orthohemidomenflächen dann zusammen eine ebene Fläche bilden.

An dem in Fig. 7 dargestellten Zwillingskrystall wurden noch die Flächen x und $\underline{x}$ bestimmt. Es sind Hemipyramidenflächen und zwar gehört x dem einen, $\underline{x}$ dem anderen Individuum des Zwillings an. Diese einseitige Ausbildung ist eine Folge des oben angedeuteten eigenthümlichen Verlaufs der Zwillingsgrenze.

Es wurde gemessen:	berechnet ans den Grunddimensionen:
m : x = (110) : (111) = 144° 45′	143° 17′
e : x = (101) : (111) = 139° 16′	140° 24′
$\underline{m}$[1]) : x = $\underline{(1\bar{1}0)}$: (111) = 102° 58′	102° 51,7′
$\underline{m}$: $\underline{x}$ = $\underline{(110)}$: $\underline{(111)}$ = 144° 45′	143° 17′
$\underline{e}$: $\underline{x}$ = $\underline{(101)}$: $\underline{(111)}$ = 139° 9′	140° 24′

Die Abweichung der gemessenen von den berechneten Winkeln ist jedenfalls eine Folge sowohl der mangelhaften Beschaffenheit der Hemipyramidenflächen, welche gestreift und uneben waren, als auch der durch die Zwillingsverwachsung etwas gestörten Lage der Domenflächen.

Im polarisirten Lichte und bei gekreuzten Nikols zeigt dies Individuum auf der linken vorderen Säulenfläche (1$\bar{1}$0) in der Mitte bei keiner Stellung Dunkelheit, an den Seiten aber zwei optisch verschieden orientirte Theile, in denen das Maximum der Auslöschung symmetrisch unter $25^1/_2{}^0$ nach vorn unten gegen die vertikale Säulenkante geneigt liegt. Auf der vorderen rechten Säulenfläche (110) tritt überhaupt keine Dunkelheit ein, weil das Licht hier durch beide übereinanderliegenden Individuen geht. Im conver-

1) Die unterstrichenen Zeichen beziehen sich auf das Individuum II in Fig. 7, welches zu Indiv. I in Zwillingsstellung sich befindet.

genten polarisirten Lichte zeigt sich auf $(1\bar{1}0)$ an den Seiten auch eine symmetrische Lage der optischen Axenebene, die beiderseits einen Winkel von $64^1/_2{}^0$ mit der Vertikalaxe nach vorn oben einschliesst.

Einen Zwilling der zweiten Art stellt Fig. 8 dar. Zwillingsebene und Verwachsungsfläche ist das Klinodoma $i = P\grave{\infty}$ (011). Auch diese mehrfach beobachteten Zwillingskrystalle sind von den einfachen Individuen ihrer Gestalt nach kaum zu unterscheiden. Doch trat in einem Falle, den unsere Fig. 8 darstellt, an der Seite ein einspringender Winkel auf und bei der Messung auf dem Goniometer wurde festgestellt, dass diejenigen Flächen, welche unter der Annahme, dass der Krystall ein einfacher sei, parallel sein müssten, eine beständige Abweichung von der parallelen Stellung zeigten; andererseits war aber doch eine auffällige Symmetrie in der Vertheilung gleicher Winkel nicht zu verkennen, die durch Annahme von Verzwillingung nach $P\grave{\infty}$ sofort ihre Erklärung findet. So wurden gemessen (Fig. 8):

			was für den einfachen Krystall sein müsste	für den Zwilling nach $P\grave{\infty}$ berechnet
$m : \underline{m}$[1]	$= (110) : \underline{(1\bar{1}0)}$	$= 109^0\,24'$	$112^0\ \ 4'$	$109^0\,33'$
$e : \underline{e}$	$= (\bar{1}0\bar{1}) : \underline{(\bar{1}0\bar{1})}$	$= 114^0\,42'$	$112^0\ \ 4'$	$114^0\,35'$
$d : \underline{d}$	$= (10\bar{1}) : \underline{(\bar{1}0\bar{1})}$	$= 115^0\,38'$	$111^0\,17{,}6'$	$115^0\,33'$
$m : \underline{m}$	$= (\bar{1}10) : \underline{(\bar{1}\bar{1}0)}$	$= 106^0\,34'$	$111^0\,17{,}6'$	$107^0\ \ 2'$

aber auch:

				berechnet
$m : d$	$= (110) : (10\bar{1})$	$= 111^0\,36'$	. . . .	$111^0\ 17{,}6'$
$\underline{m} : \underline{d}$	$= \underline{(1\bar{1}0)} : \underline{(10\bar{1})}$	$= 111^0\,29'$		
$m : e$	$= (\bar{1}10) : (\bar{1}0\bar{1})$	$= 68^0\ \ 1'$	. . . .	$67^0\ 56'$
$\underline{m} : \underline{e}$	$= \underline{(1\bar{1}0)} : \underline{(\bar{1}0\bar{1})}$	$= 67^0\,55'$		
$m : m$	$= (110) : (\bar{1}10)$	$= 106^0\,46'$	. . . .	$106^0\ 52'$
$\underline{m} : \underline{m}$	$= \underline{(1\bar{1}0)} : \underline{(\bar{1}\bar{1}0)}$	$= 106^0\,59'$		

1) Die unterstrichenen Zeichen beziehen sich auf Individuum II der Figur 8, welches sich zu I in Zwillingsstellung befindet.

In Uebereinstimmung mit der geometrischen Natur liess aber auch die optische Untersuchung über die Zwillingsnatur der fraglichen Krystalle keinen Zweifel mehr. So zeigte der Krystall auf Fläche e = $(\bar{1}0\bar{1})$ liegend, im polarisirten Lichte bei gekreuzten Nikols zwei optisch verschieden orientirte Theile, deren einer (II.) das Maximum der Auslöschung unter etwa 31° (— an einem anderen Krystall 32° —) gegen die Kante m : e = $(1\bar{1}0):(\bar{1}0\bar{1})$ geneigt zeigt, was einer Neigung von etwa 26° gegen die Vertikalaxe oder Kante m : a = $(1\bar{1}0):(100)$ nach vorn unten entspricht. Der andere Theil (I.) zeigt die Auslöschung unter etwa 29° gegen die Kante e : m = (101) : (110) und parallel zu Kante e : a = (101) : (100) orientirt.

Auf Fläche m = (110) zeigt der Krystall im Mittel 29° Auslöschung gegen Kante m : e = (110) : (101), was etwa 28° gegen die Vertikalaxe nach vorn unten entspricht.

Aus den angeführten Beobachtungen geht aber zweifellos hervor, dass die Zwillingsverwachsung nach dem Klinodoma $P\grave{\infty}$ (011) erfolgt ist. Da nun das letztere beinahe senkrecht auf dem Orthopinakoid steht und die Neigungen von (101) : (011) u. 011 : $(\bar{1}10)$, ebenso die von (110) : (011) u. 011) : $(\bar{1}01)$ nur etwa $2^1/_2$° resp. 4° von einander verschieden sind, so fallen die Orthopinakoide der beiden in Zwillingsstellung befindlichen Individuen fast in eine Ebene und die an der Zwillingsebene zusammenstossenden Flächen d $(10\bar{1})$ und d $(10\bar{1})$, m (110) und m $(1\bar{1}0)$, e $(\bar{1}0\bar{1})$ und e $(\bar{1}0\bar{1})$ bilden Gestalten, welche in ihrem Habitus und Winkeln den einfachen Krystallen sehr ähnlich sind:

Wir nehmen an

$$m = (a : b : \infty c) = \infty P$$
$$d = (\acute{a} : \infty b : c) = +P\overline{\infty}$$
$$e = (a : \infty b : c) = -P\overline{\infty}$$

und legen der Berechnung zu Grunde die Werthe

$$m : m = \infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) = 73^{0}\ 8'$$
$$e : d = -P\overline{\infty} : +P\overline{\infty} = (101) : (\bar{1}01) = 103^{0}\ 21'$$
$$m : e = \infty P : -P\overline{\infty} = (110) : (101) = 112^{0}\ 4'.$$

Dann ergiebt sich das Axenverhältniss

$$\grave{a} : \bar{b} : \acute{c} = 1{,}3484 : 1 : 1{,}0659$$

$$\beta = 88^0\ 45'\ 3''.$$

Die beobachteten Flächen bestimmen sich dann wie folgt

$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$$

$$m = (a : b : \infty c) = \infty P = [110]$$

$$d = (a' : \infty b : c) = +P \bar{\infty} = [\bar{1}01]$$

$$e = (a : \infty b : c) = -P \bar{\infty} = [101]$$

$$i = (\infty a : b : c) = P \grave{\infty} = [011]$$

$$c = (\infty a : \infty b : c) = oP = [001]$$

$$s = (\tfrac{1}{2} a' : b : c) = +2P\bar{2} = [\bar{2}11]$$

$$t = (\tfrac{1}{2} a : b : c) = -2P\bar{2} = [211]$$

$$x = (a : b : c) = -P = [111]$$

Für diese Formen ergiebt sich durch Berechnung aus den Grunddimensionen

für $m = \infty P = [110]$

$X = 36^0\ 34'$

$Y = 53^0\ 26'$

$Z = 90^0\ 44'\ 39''$

für $i = P\grave{\infty} = [011]$

$X = 43^0\ 10'\ 48''$

$Y = 89^0\ 9'\ 4''$

$Z = 46^0\ 49'\ 12''$

für $d = +P\bar{\infty} = [\bar{1}01]$

$X = 90^0$

$Y = 52^0\ 26'\ 38''$

$Z = 38^0\ 48'\ 19''$

für $e = -P\bar{\infty} = [101]$

$X = 90^0$

$Y = 50^0\ 54'\ 22''$

$Z = 37^0\ 50'\ 41''$

für $x = -P = [111]$

$X = 50^0\ 23'\ 53''$

$Y = 60^0\ 55'\ 51''$

$Z = 52^0\ 31'\ 20''$

μ = 50° 54′ 22″
ν = 37° 50′ 41″
ϱ = 43° 10′ 23″
σ = 36° 33′ 40″
für s = $+2P\bar{2} = [\bar{2}11]$
X = 60° 5′ 18″
Y = 43° 8′ 27″
Z = 63° 7′ 56″
μ = 32° 39′ 57″
ν = 58° 34′ 29″
ϱ = 43° 10′ 23″
σ = 56° 0′ 44″
für t = $-2P\bar{2} = [211]$
X = 60° 34′ 10″
Y = 42° 21′ 30″
Z = 61° 31′ 7″
μ = 31° 57′ 25″
ν = 56° 48′ 9″
ϱ = 43° 10′ 23″
σ = 56° 0′ 44″

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der gemessenen und der aus den Grundwerthen berechneten Kombinationskantenwinkel:

Kante	berechnet	gemessen
$(110):(1\bar{1}0)$	73° 8′	*
$(100):(110)$	126° 34′	126° 36′
$(100):(101)$	129° 5,5′	129° 4′
$(100):(\bar{1}01)$	52° 26,5′	52° 25′
$(100):(00\bar{1})$	88° 45′	88° 46′
$(110):(101)$	112° 4′	*
$(110):(\bar{1}01)$	68° 42,4′	68° 46′
$(101):(\bar{1}01)$	103° 21′	*
$(101):(001)$	141° 11,7′	141° 10′
$(\bar{1}01):(001)$	142° 9,3′	142° 14′
$(101):(011)$	122° 42,5′	122° 42′
$(\bar{1}01):(011)$	122° 13,5′	122° 17′
$(001):(011)$	133° 10,6′	—

Kante	berechnet	gemessen
(110) : (011)	126° 29′	126° 25′
$(\bar{1}10)$: (011)	125° 13,5′	125° 14′
(011) : $(0\bar{1}1)$	86° 21,6′	—
(100) : (011)	90° 50,9′	—
(101) : (211)	145° 27,8′	145° 19′
(110) : (211)	146° 37,1′	146° 49′
(100) : (211)	137° 38,5′	—
(001) : (211)	118° 28,9′	—
$(\bar{1}01)$: $(\bar{2}11)$	144° 39,2′	145° 34′ ca.
$(\bar{1}10)$: (211)	146° 38,5′	145° 40′ ca.
$(\bar{1}00)$: $(\bar{2}11)$	136° 41,6′	—
(001) : $(\bar{2}11)$	116° 52,1′	—
(111) : (101)	140° 24′	139° 16°
(111) : (110)	143° 17′	144° 45°
(111) : $(\bar{1}10)$	102° 51,7′	102° 58°

Physikalische Eigenschaften.

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich in parallelem Lichte, dass auf den Säulenflächen (110) und $(1\bar{1}0)$ die Maxima der Auslöschung symmetrisch und unter $25^1/_2{}^0$ nach vorn unten gegen die vordere Säulenkante geneigt liegen; auf den Domen (101) und $(\bar{1}01)$ sind dieselben senkrecht und parallel zur Orthodiagonale orientirt. Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene und bildet im stumpfen Winkel β einen Winkel von $64^1/_2{}^0$ gegen die Vertikalaxe. Die Doppelbrechung ist positiv (+) um die auf $\infty P \breve{\infty}$ (010) austretende Mittellinie. Die Anfertigung orientirter Schliffe zur Bestimmung des optischen Axenwinkels liess die Sprödigkeit des Materials und die Kleinheit der Krystalle nicht zu. Nach $-P\breve{\infty}$ (011) wurde eine geringe Spaltbarkeit beobachtet. Die Krystalle des β Homobetain-Platinchlorids sind von morgenrother bis rubinrother Farbe.

Eine Vergleichung der geometrischen und physikalischen Eigenschaften dei beiden Homobetain-Platinchloride

ergiebt, dass sie zwar beide monoklin krystallisiren, dass aber nähere kystallographische Beziehungen zwischen ihnen nicht vorhanden sind. Die zwei, ihrer procentischen chemischen Zusammensetzung nach völlig gleichen Körper treten in zwei verschiedenen Ausbildungsformen des monoklinen Systems auf, welche durch ihre verschiedene chemische Constitution bedingt sind.

V. Trimethylaminaethylenbromid.

Bringt man[1]) Trimethyl und Aethylenbibromür in alkoholischer oder wässeriger Lösung zusammen und erwärmt die Mischung im verschlossenen Glasrohr auf 46 bis 50°, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Trimethylaminaethylenbromid ab. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man dasselbe in farblosen bis weissen Krystallen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 230°. Es ist zusammengesetzt nach der Formel

$$N(CH^3)^3 \cdot C^2H^4Br \cdot Br.$$

Mittelst Silberlösung, welche nur die Hälfte des Broms als Bromsilber ausfällt, wurde im Mittel

	gefunden	berechnet aus der Formel
Br	32,4 %	64,78 %.

Geometrische Eigenschaften.

Die Formen des Trimethylaminaethylenbromids gehören dem monoklinen System an. Die vorliegenden Krystalle hatten einen grössten Durchmesser von 3—4 mm. Sie sind meist dicktafelförmig nach der Symmetrieebene ausgebildet. (Fig. 9.) In der Zone der Orthodiagonale treten die Flächen a, q und p vorherrschend und meist ziemlich gleichmässig entwickelt, die Fläche c dagegen nur sehr untergeordnet auf. In der Zone der Klinodiagonale wurde ausser b nur die Fläche d beobachtet.

---

1) Julius Weiss. Ueber Cholin und verwandte Verbindungen. Zeitschrift f. Naturwissenschaften Bd. 60. Halle 1887. Seite 253 etc.

Vielfach waren die Flächen durch Unebenheiten und Sprünge unterbrochen, dementsprechend auch nur schwach glänzend. Die Reflexbilder waren deshalb meist schwach und nicht sehr scharf begrenzt, jedoch fast immer einfach. Die für die meisten Kombinationskanten gefundenen Winkelwerthe zeigten gute Uebereinstimmung.

Deutet man

$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$$
$$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \grave{\infty} = [010]$$
$$p = (a : \infty b : c) = -P \bar{\infty} = [101]$$
$$d = (\infty a : b : c) = P \grave{\infty} = [011]$$

und legt man der Berechnung als Fundamentalwerthe zu Grunde

$$a : p = \infty P \bar{\infty} : -P \bar{\infty} = (100) : (101) = 145^0$$
$$b : d = \infty P \grave{\infty} : P \grave{\infty} = (010) : (011) = 129^0\ 26'$$
$$d : p = P \grave{\infty} : -P \bar{\infty} = (011) : (101) = 128^0\ 39'$$

so ergiebt sich das Axenverhältniss

$$\grave{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}8478 : 1 : 0{,}86958$$
$$\beta = 71^0\ 2'\ 7''.$$

Die beobachteten Flächen erhalten alsdann folgende Symbole

$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$$
$$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \grave{\infty} = [010]$$
$$c = (\infty a : \infty b : c) = oP = [001]$$
$$d = (\infty a : b : c) = P \grave{\infty} = [011]$$
$$p = (a : \infty b : c) = -P \bar{\infty} = [101]$$
$$q = (a' : \infty b : c) = +P \bar{\infty} = [\bar{1}01]$$

Für diese Gestalten ergiebt sich durch Rechnung aus den Fundamentalwinkeln

für $p = -P \bar{\infty} = [101]$, $q = +P \bar{\infty} = [\bar{1}01]$.

$Y = 35^0$ $\qquad$ $Y = 53^0\ 27'\ 52''$

$Z = 36^0\ 2'\ 7''$ $\qquad$ $Z = 55^0\ 30'\ 2''$

Eine Zusammenstellung der gemessenen und berechneten Winkel enthält folgende Tabelle:

Kante	berechnet	gemesseu
(100) : (010)	90°	89° 59′
(100) : (001)	71° 2,1′	71° 1′
(100) : (101)	145°	*
(100) : $(10\bar{1})$	126° 32,1′	126° 31′
(100) : (011)	104° 28,1′	104° 24′
(010) : (001)	90°	89° 59′
(010) : (011)	129° 26′	*
(001) : (011)	140° 34′	140° 31′
(001) : $(\bar{1}01)$	124° 30′	124° 8′
(011) : (101)	128° 39′	*
(011) : $(\bar{1}01)$	115° 56,5′	115° 57′
(001) : (101)	143° 57,9′	144° 8′

Physikalische Eigenschaften.

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigte sich im parallelen Lichte auf a = $\infty P \bar{\infty}$, wie es die Symmetrie des monoklinen Systems verlangt, das Maximum der Auslöschung senkrecht und parallel zur Vertikalaxe orientirt. Genauere Untersuchung ergiebt, dass die optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene b = $\infty P \breve{\infty}$ steht und, wie die Auslöschung auf dieser Fläche zeigt, um 39½° gegen die Vertikalaxe c nach vorn unten geneigt ist. Die zweite optische Mittellinie trift auf b aus, doch werden wegen der Grösse des optischen Axenwinkels die optischen Axen auf dieser Fläche selbst in Oel nicht sichtbar. Ein Schliff senkrecht zur ersten Mittellinie zeigte dagegen den Austritt der Axen schon in Luft. Eine Dispersion derselben war nicht zu erkennen. Bei der Betrachtung des Axenbildes in Cassiaöl ergab sich, dass dieselbe äusserst schwach, horizontal und ihrem Sinne nach wohl $\varrho > v$ ist. Der Charakter der Doppelbrechung ist hier positiv. Der Axenwinkel in Oel wurde im Grothschen Axenwinkelapparat gemessen und im Mittel gefunden

für Natriumlicht 2Ha = 25° 2′
für Lithiumlicht 2Ha = 25° 21′

Der Brechungsexponent des Cassiaöls wurde vermittelst Einstellung auf das Minimum der Ablenkung bei einer Temperatur von 21° C. bestimmt und gefunden

für Natrinmlicht n = 1,5789
für Lithiumlicht n = 1,5694.

Der optische Axenwinkel in Luft $2E$ ist nun bestimmt durch die Formel

$$\sin E = n \cdot \sin Ha,$$

woraus sich ergiebt

für Natriumlicht $2E = 40^0\ 1'\ 20''$
für Lithiumlicht $2E = 40^0\ 17'$.

Durch direkte Messung waren die entsprechenden Winkel bestimmt

für Natriumlicht $2E = 40^0\ 2'$
für Lithiumlicht $2E = 39^0\ 50'$.

Diese Werthe würden die Dispersion $\varrho < v$ erfordern. Da aber die Unterschiede der Winkel für die einzelnen Lichtarten innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegen, so bleibt die Dispersion zweifelhaft. Jedenfalls ist dieselbe sehr gering.

Die Krystalle sind farblos und glasglänzend. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

VI. Berberin-Chloroform.

Schüttelt man eine durch Barythydrat im Ueberschuss stark alkalisch gemachte Berberinlösung[1]) wiederholt mit Chloroform aus, so geht die Hauptmenge der Base mit bräunlicher Farbe in dieses Lösungsmittel hinein. Lässt man alsdann diese Lösung freiwillig verdunsten, oder befreit man dieselbe durch Destillation vom Chloroform, so bleibt ein gelblicher, bisweilen etwas harziger Rückstand, welcher nach dem Behandeln mit kaltem Alkohol ein sehr schwer lösliches Pulver hinterlässt. Durch Lösen in Chloroform und Vermischen der erwärmten Lösung mit einem gleichen Volum Alkohol gelingt es leicht, jenes Pulver in prachtvolle, glänzende Krystalle überzuführen. Diese Krystalle resultiren auch direkt, wenn man den beim Ausschütteln der alkalisch gemachten Berberinlösung erhaltenen

1) E. Schmidt, Mittheilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg. II. S. 39. Halle a. S. 1887.

Chloroformauszug mit Alkohol mischt oder überschichtet und die Lösung einige Tage sich selbst überlässt. Die Analyse jener Krystalle führt zu dem überraschenden Resultate, dass sie als eine Vereinigung gleicher Moleküle Berberin mit Chloroform anzusprechen sind und ihnen die Formel

$$C^{20}H^{17}NO^{4} \cdot CHCl^{3}$$

zukommt.

Die analytischen Resultate aus 5 Elementaranalysen waren im Mittel:

	Gefunden	Berechnet (nach obiger Formel)
C	55,94 %	55,44 %
H	4,13 %	3,96 %
N	3,21 %	3,08 %
Cl	23,08 %	23,43 %

In Wasser und in Alkohol ist das Berberin-Chloroform kaum löslich, sehr leicht dagegen in Chloroform. Bei 100° verliert es nicht an Gewicht, obschon seine Färbung dabei eine geringe Veränderung erleidet. Stärker erhitzt, bräunt es sich bei 170° C., um schliesslich gegen 179° unter Aufschäumen zu schmelzen.

Geometrische Eigenschaften.

Die Krystalle des Chloroform-Berberins sind bis zu 6 mm hoch und 3 mm dick. Sie sind im allgemeinen dicktafelig nach b, (Fig. 10) im übrigen theilweise nach der Zone m : p, theilweise nach der Zone a : t gestreckt. Im einfachsten Falle zeigen sie neben b, noch t, a, m und p und gleichen dann sehr den Gypskrystallen von der Kombination $-P$, ∞P, $\infty P \breve{\infty}$. Die flächenreicheren zeigen zum Theil sämmtliche überhaupt beobachteten Flächen, von denen q, z und m meist nur schmal ausgebildet sind. Die nähere Untersuchung ergab, dass sie dem triklinen System angehören.

Die Flächen der Säulenzone, sowie c und y gaben meist gute Reflexbilder und genügend unter einander übereinstimmende Winkelwerthe. Weniger war dies bei den anderen Flächen der Fall.

Aus den gemessenen Winkeln wurden mit Rücksicht auf die Güte der Bilder und die Uebereinstimmung der Messungsresultate Mittelwerthe gezogen und zur Berechnung der Constanten benutzt.

Deutet man

$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$$
$$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \breve{\infty} = [010]$$
$$c = (\infty a : \infty b : c) = 0P = [001]$$
$$t = (a : b : \infty c) = \infty P' = [110]$$
$$m = (a' : b' : c) = P_{,} = [\bar{1}\bar{1}1]$$

und legt man zu Grunde

$$a : b = (100) : (010) = 70^0\ 10'$$
$$t : b = (110) : (010) = 124^0\ 7'$$
$$c : b = (001) : (010) = 90^0\ 28'$$
$$c : m = (001) : (\bar{1}\bar{1}1) = 133^0\ 13'$$
$$c : a = (001) : (100) = 95^0\ 37'$$

so ergiebt sich das Axenverhältniss

$$\breve{a} : b : \acute{c} = 0{,}98126 : 1 : 0{,}78979$$

ferner die schiefen Axen- und Hauptschnittswinkel, gemessen im Oktanten vorn rechts oben

$$\alpha = 92^0\ 31'\ 52'' \qquad A = 90^0\ 28'$$
$$\beta = 96^0\ 8'\ 32'' \qquad B = 95^0\ 37'$$
$$\gamma = 70^0\ 1'\ 2'' \qquad C = 70^0\ 10'$$

Von den übrigen Flächen wurden nun zunächst

$$z = {}'P = (a : b' : c) = [1\bar{1}1]$$

berechnet und hierauf sämmtliche noch fehlenden Flächen durch Quenstedt'sche Projektion bestimmt und zwar aus den Zonen

$b : m = 010 : \bar{1}\bar{1}1$ und $c : a = 001 : \bar{1}00$

die Fläche p als $a' : \infty b : c = {,}P{,}\bar{\infty} = (\bar{1}01)$

$b : z = 010 : 1\bar{1}1$ und $c : a = 001 : 100$

die Fläche y als $a : \infty b : c = {}'P'\infty = (101)$

$z : m = 1\bar{1}1 : \bar{1}01$ und $b : c = 010 : 001$

die Fläche q als $\infty a : b' : c = {}'P{,}\breve{\infty} = (0\bar{1}1)$

Die an den Krystallen beobachteten Flächen sind also

$$a = \infty P \bar{\infty} = [100]$$
$$b = \infty P \breve{\infty} = [010]$$
$$c = 0P = [001]$$
$$t = \infty P' = [110]$$

q = 'P,$\breve{\infty}$ = $[0\bar{1}1]$
y = 'P'$\bar{\infty}$ = [101]
p = ,P,$\bar{\infty}$ = $[\bar{1}01]$
z = 'P = $[1\bar{1}1]$
m = P, = $[\bar{1}\bar{1}1]$

Für diese einzelnen Gestalten ergeben sich durch Rechnung aus den Fundamentalwinkeln folgende Winkelgrössen:

für t = ∞P' = (110)
X = 55° 53′
Y = 53° 57′
Z = 84° 4′ 8″
σ = 55° 45′ 58″
τ = 54° 13′

für q = 'P,$\breve{\infty}$ = $[0\bar{1}1]$
X = 50° 23′ 41″
Y = 72° 54′ 45″
Z = 40° 4′ 19″
ϱ = 53° 15′ 52″
π = 39° 16′

für y = 'P'$\bar{\infty}$ = [101]
X = 78° 11′ 15″
Y = 46° 13′ 40″
Z = 38° 9′ 20″
μ = 47° 28′ 30″
ν = 36° 21′ 58″

für p = ,P,$\bar{\infty}$ = [101]
X = 76° 31′
Y = 52° 43′
Z = 42° 54′
μ = 54° 56′ 5″
ν = 41° 12′ 27″

für m = P, = $[\bar{1}\bar{1}1]$
X = 66° 8′ 42″
Y = 69° 4′ 53″
Z = 46° 47′
μ = 54° 56′ 5″
ν = 41° 12′ 27″
ϱ = 53° 15′ 52″
π = 39° 16′

$\sigma = 55^0\ 45'\ 58''$
$\tau = 54^0\ 13'$
für z = 'P [1$\bar{1}$1]
$X = 50^0\ 21'\ 30''$
$Y = 45^0\ 1'\ 55''$
$Z = 52^0\ 4'\ 7''$
$\mu = 47^0\ 28'\ 30''$
$\nu = 36^0\ 22'\ 58''$
$\varrho = 53^0\ 15'\ 52''$
$\pi = 39^0\ 16'$
$\sigma = 35^0\ 23'\ 17''$
$\tau = 34^0\ 37'\ 45''$

In folgender Tabelle sind die berechneten und gemessenen Winkel zusammengestellt:

Kante	Berechnet	Gemessen
(100) : (010)	70⁰ 10'	*
(110) : (010)	124⁰ 7'	*
(001) : (010)	90⁰ 28'	*
(001) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	133⁰ 13'	*
(001) : (100)	95⁰ 37'	*
(100) : (110)	126⁰ 3'	126⁰ 7'
(010) : (11$\bar{1}$)	113⁰ 51'	114⁰ 2'
(010) : ($\bar{1}$01)	103⁰ 29'	103⁰ 33'
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	142⁰ 40'	142⁰ 38'
(010) : (01$\bar{1}$)	129⁰ 35'	129⁰ 36'
(001) : (0$\bar{1}$1)	139⁰ 55,7'	140⁰ 2'
(010) : ($\bar{1}$1$\bar{1}$)	129⁰ 38,5'	129⁰ 16'
($\bar{1}$0$\bar{1}$) : ($\bar{1}$1$\bar{1}$)	152⁰ 10,3'	152⁰ 30'
(010) : (101)	78⁰ 11,3'	78⁰ 14'
(001) : (110)	95⁰ 20,7'	95⁰ 15'
(110) : ($\bar{1}$1$\bar{1}$)	131⁰ 27,3'	131⁰ 40'
(001) : (101)	141⁰ 50,7'	141⁰ 51'
(101) : (100)	133⁰ 46,3'	133⁰ 46'
(001) : ($\bar{1}$01)	137⁰ 6'	137⁰ 10'
(110) : (10$\bar{1}$)	127⁰ 17'	127⁰ 9'

Physikalische Eigenschaften.

Die Krystalle des Chloroformberberins spalten deutlich nach dem Makropinakoid a = [100]. Die optische Untersuchung ergab (Fig. 10), dass auf dem Brachypinakoid b = [010] das Maximum der Auslöschung um 35° gegen die Kombinationskante von t : b nach hinten unten geneigt ist. Auf der Säulenfläche t = [110] beträgt die Auslöschungsschiefe 38°, auf a = [100] $20^1/_4$° nach links oben. Diese Richtungen geben zugleich die Tracen der Ebene der optischen Axen auf den bezeichneten Flächen an. Spaltblättchen nach a zeigen im convergenten polarisirten Lichte den schiefen Austritt beider optischen Axen; auf b war der Austritt einer derselben zu beobachten. Die Sprödigkeit des Materials, verbunden mit der immer hervortretenden Spaltbarkeit nach einer Richtung, machten es leider unmöglich, genau orientirte Schliffe zur Bestimmung des optischen Axenwinkels anzufertigen.

Die Krystalle sind unmittelbar nach ihrer Entstehung farblos, bei längerer Aufbewahrung, namentlich im Lichte, nehmen dieselben allmählich eine mehr oder minder intensiv weingelbe Farbe an. Sie besitzen lebhaften Glasglanz.

VII. Hydroberberin.

Behufs Darstellung [1]) des Hydroberberins wurden 3 Theile Berberin mit 100 Theilen Wasser, 10 Theilen reiner Schwefelsäure, 20 Theilen Eisessig und einer reichlichen Menge granulirten Zinks in Berührung gebracht und die Einwirkung durch Erwärmen des Gemisches im Wasserbade beschleunigt. Sobald die anfänglich dunkelbraun gefärbte, stark schäumende Flüssigkeit eine weingelbe, sich nicht mehr verändernde Färbung angenommen hat, ist dieselbe rasch zu filtriren und mit Ammoniak im Ueberschuss zu versetzen. Das gebildete Hydroberberin wird hierdurch in Gestalt eines flockigen, grauweissen Niederschlags ausgeschieden. Aus diesem Niederschlage lässt es sich, nach

---

1) E. Schmidt: Mittheilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg II. Halle 1887.

dem Auswaschen mit Ammoniak, leicht durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist im reinen Zustande gewinnen.

Das reine Hydroberberin bildet in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hlasiwetz und von Gilm farblose, nadelförmige oder körnige Krystalle, die sich beim längeren Aufbewahren im Lichte schwach gelb färben. In kaltem Wasser ist dasselbe nur schwer löslich, etwas leichter löst es sich in kaltem Alkohol. Bei 100° C. erleidet es keine Veränderung, bei 167° C. schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit.

Die Analysen des Hydroberberins führten zu der Formel

$C^{20}H^{21}NO^{4}$.

Als Mittel aus 5 Elementaranalysen ergaben sich folgende Resultate

	Gefunden (Schilbach u. Sam)	Hlasiwetz und von Gilm	Berechnet aus obiger Formel
C	70,81%	70,65%	70,79%
H	6,62%	6,50%	6,19%
N	—	4,14%	4,13%

Geometrische Eigenschaften.

Zur Bearbeitung lagen eine Anzahl meist verzerrter Krystalle von 3—5 mm Durchmesser vor, welche bei oberflächlicher Betrachtung wie reguläre Oktaeder mit sehr untergeordnet auftretendem Würfel aussahen. Die Flächen waren zum Theil uneben und ergaben deshalb Messungsresultate, die in den sich entsprechenden Werthen erhebliche Abweichungen zeigten. Es liess sich in Folge dessen aus den erhaltenen Winkelwerthen auch nicht mit Sicherheit schliessen, ob die Krystalle dem rhombischen oder monoklinen System angehörten, da die in den Neigungswinkeln der positiven und negativen Hemipyramiden gefundenen Unterschiede recht wohl durch mangelhafte Ausbildung der Flächen erklärt werden konnten. Die optische Natur der Krystalle jedoch in Verbindung mit der Beschaffenheit der Pyramidenflächen o und p, von denen erstere verhältnissmässig glatt und spiegelnd, letztere rauh und matt waren, eine Eigenschaft, die nicht für die Zusammengehörig-

keit dieser Flächen und für das rhombische System spricht, verweist die Krystalle in das monokline System.

Fassen wir nun die Flächen p als negative, o als positive Hemipyramiden, c als Basis auf, so haben wir für die Berechnung des Axensystems die Fundamentalwinkel

$$o : o = +P : +P = \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1 = 109^0\ 22'$$
$$p : p = -P : -P = 111 : 1\bar{1}1 = 110^0\ 15'$$
$$o : c = +P : 0P = \bar{1}11 : 001 = 120^0\ 35'$$

Hieraus ergiebt sich das Axenverhältniss

$$\grave{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}9062 : 1 : 1{,}113$$
$$\beta = 89^0\ 2'\ 30''.$$

Die beobachteten Flächen sind mithin

$$c = (\infty a : \infty b : c) = 0P = [001]$$
$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$$
$$p = (a : b : c) = -P = [111]$$
$$o = (a' : b : c) = +P = [\bar{1}11]$$

Für die beiden Hemipyramiden ergiebt sich durch Berechnung aus den Grunddimensionen:

für p = [111]
$X = 55^0\ 7'\ 33''$
$Y = 50^0\ 14'\ 7''$
$Z = 58^0\ 22'\ 27''$
$\mu = 38^0\ 46'\ 13''$
$\nu = 50^0\ 16'\ 17''$
$\varrho = 41^0\ 56'\ 18''$
$\sigma = 47^0\ 49'\ 2''$

für o = [$\bar{1}$11]
$X = 54^0\ 41'\ 4''$
$Y = 51^0$
$Z = 59^0\ 25'$
$\mu = 39^0\ 32'\ 1''$
$\nu = 51^0\ 25'\ 29''$
$\varrho = 41^0\ 56'\ 18''$
$\sigma = 47^0\ 49'\ 2''$

Zur Vergleichung der gemessenen und der aus den Fundamentalwerthen berechneten Winkel diene folgende Tabelle

Kante	berechnet	gemessen
$\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$	109° 22′	*
$111 : 1\bar{1}1$	110° 15′	*
$\bar{1}11 : 001$	120° 35′	*
$11\bar{1} : 100$	129°	128° 38′
$111 : 11\bar{1}$	117° 47,5′	117° 44′
$111 : \bar{1}11$	101° 14′	101° 18′
$100 : 111$	129° 46′	129° 52′

Physikalische Eigenschaften.

Nach c ist eine deutliche Spaltbarkeit vorhanden. Ein solches Spaltblättchen zeigt im parallelen polarisirten Lichte das Maximum der Auslöschung parallel zu den Diagonalen, im convergenten polarisirten Lichte den Austritt beider Axen, jedoch nicht symmetrisch. Die optische Mittellinie ist etwas nach vorn geneigt. Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Genauere optische Untersuchung war nicht möglich, da bei Anfertigung von Präparaten trotz der sorgfältigsten Behandlung die an sich ziemlich durchsichtige Substanz bald trübe wurde. Die untersuchten Krystalle des Hydroberberins sehen weingelb aus.

VIII. Hydroberberinaethyltrijodid.

Wenn man Hydroberberin[1]) mit Aethyljodid mehrere Stunden in einem geschlossenen Rohre auf 100° C. erhitzt und den Rückstand, nach dem Abdestilliren des überflüssigen Jodaethyls, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man farblose oder blassgelbe Krystalle von Hydroberberinaethyljodid. In Folge einer theilweisen, durch den Einfluss der Luft und des Lichtes bedingten Zersetzung, scheidet sich aus der Mutterlauge dieses Salzes das Hydroberberinaethyltrijodid aus. Letzteres entsteht auch, wenn zu alkoholischer Hydroberberinaethyljodidlösung alkoholische Jodlösung gesetzt wird. Es ist in allen Lösungs-

1) Nach gütigen brieflichen Mittheilungen des Herrn Prof. Dr. Schmidt in Marburg.

mitteln sehr schwer löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel

$$C^{20}H^{21}NO^{4} . C^{2}H^{5}J^{3}.$$

Aus zwei Analysen ergab sich im Mittel

	gefunden	nach obiger Formel berechnet
J =	51,10%	50,86%

Geometrische Eigenschaften.

Die Formen des Hydroberberinaethyltrijodids gehören dem monoklinen System an (Fig. 11). Die kleinen Krystalle sind tafelförmig. Die Fläche c herrscht vor, daneben treten m, a und d auf. Sehr schmal und nur an einem Krystall wurden die Flächen o und p beobachtet. Die Beschaffenheit der Flächen ist mangelhaft; fast immer gaben dieselben mehrere Bilder und dementsprechend nicht unerheblich von einander abweichende Winkelwerthe.

Nehmen wir an die Fächen

$$c = (\infty a : \infty b : c) = oP$$
$$m = (a : b : \infty c) = \infty P$$
$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \overline{\infty}$$
$$d = (\infty a : b : c) = P \grave{\infty}$$

und legen als Fundamentalwinkel der Berechnung zu Grunde

$$c : d = oP : P\grave{\infty} = (001) : (011) = 135^{0}\ 10'$$
$$c : a = oP : \infty P\overline{\infty} = (001) : (100) = 100^{0}\ 52'$$
$$m : m = \infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) = 93^{0}\ 59',$$

so ergiebt sich das Axenverhältniss

$$\grave{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}94983 : 1 : 1{,}0124$$
$$\beta = 79^{0}\ 8'.$$

Die auftretenden Gestalten sind sodann

$$c = (\infty a : \infty b : c) = oP = [001]$$
$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P\overline{\infty} = [100]$$
$$m = (a : b : \infty c) = \infty P = [110]$$
$$d = (\infty a : b : c) = P\grave{\infty} = [011]$$
$$o = (2a : b : 2c) = -2P\grave{2} = [121]$$
$$p = (2a' : b : 2c) = +2P\grave{2} = [\bar{1}21]$$

Für diese Formen ergeben sich durch Rechnung aus den Fundamentalwinkeln folgende Winkelwerthe

für m = ∞P = [110]
X = 46° 59′ 30″
Y = 43° 0′ 30″
Z = 97° 55′ 30″

für d = P$\grave{\infty}$ = [011]
X = 45° 10′
Y = 82° 19′
Z = 44° 50′

für p = +2P$\grave{2}$ = [$\bar{1}$21]
X = 33° 31′ 54″
Y = 68° 24′ 57″
Z = 70° 25′ 31″
μ = 48° 13′ 24″
ν = 52° 38′ 36″
σ = 27° 45′ 46″
ϱ = 26° 17′ 4″

für o = —2P$\grave{2}$ = [121]
X = 38° 42′ 5″
Y = 60° 30′ 22″
Z = 61° 52′ 42″
μ = 38° 3′ 27″
ν = 41° 4′ 33″
σ = 27° 45′ 46″
ϱ = 26° 17′ 4″

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der gemessenen und der durch Rechnung aus den Fundamentalwerthen ermittelten Kombinationskantenwinkel.

Kante	berechnet	gemessen
110 : 1$\bar{1}$0	93° 59′	*
110 : 100	136° 59,5′	136° 58′
001 : 100	100° 52′	*
001 : 110	97° 55,5′	98° 7′
001 : 011	135° 10′	*
110 : 011	125° 22′	124° 39′
$\bar{1}$10 : 011	113° 46′	114° 26′ ±1°

Kante	berechnet	gemessen
011 : 121	152° 11,5′	151° 35′
011 : $\bar{1}$21	146° 10′	145° 25′
110 : 121	153° 10′	153° 4′

Physikalische Eigenschaften.

Das Hydroberberinaethyltrijodid ist deutlich spaltbar nach der Schiefendfläche c = oP. Ein solches Spaltblättchen zeigt im parallelen polarisirten Lichte die Auslöschung senkrecht und parallel zur Kante c : a; die Auslöschungsrichtung halbirt den ebenen Winkel, den die Kombinationskanten zu den Säulenflächen auf c bilden. Im convergenten polarisirten Lichte zeigt sich der Austritt einer optischen Axe. Die Symmetrieebene ist optische Axenebene. Auf den Säulenflächen (110) und (1$\bar{1}$0) liegt das Maximum der Auslöschung symmetrisch gegen die Kombinationskante zum Orthopinakoid und zwar um 35° nach hinten unten geneigt. Eine eingehendere optische Untersuchung liess die Beschaffenheit der Substanz nicht zu. Dicke Krystalle sehen fast schwarz aus, dünne scharlachroth. Der Glanz ist halbmetallisch.

IX. Hydrastinaethyljodid.

Behufs Darstellung dieses Salzes[1]) wurde fein geriebenes Hydrastin in einer Druckflasche mit überschüssigem Jodaethyl sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodaethyls in Alkohol gelöst. Beim allmäligen Verdunsten der Lösung schieden sich die Krystalle reichlich aus. Dieselben wurden behufs weiterer Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die Mutterlauge, welche keine Krystallisationsfähigkeit mehr zeigte, wurde zum Trocknen verdampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen; hierdurch gelang es, noch weitere Krystalle zu erhalten.

---

1) Friedrich Wilhelm, Beiträge zur Kenntniss des Hydrastins. Zeitsch. für Naturwissenschaften. 4. Folge, 6. Bd., 6. Heft. Halle 1887.

Der Schmelzpunkt des Hydrastinaethyljodids liegt bei 205—206°. Die Krystalle enthielten, nachdem sie lufttrocken gemacht waren, kein Krystallwasser. Dieselben sind zusammengesetzt nach der Formel

$$C^{21}H^{21}NO^{6} . C^{2}H^{5}J.$$

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes lieferte im Mittel folgende Procentzahlen:

	Gefunden	Berechnet aus obiger Formel
C	51,13 %	51,20 %
H	4,97 %	4,82 %
N	2,47 %	2,59 %
J	23,11 %	23,56 %.

Geometrische Eigenschaften.

Das Hydrastinaethyljodid krystallisirt rhombisch. Die Krystalle (Fig. 12) sind sämmtlich kurz säulenförmig und zeigen in der Säulenzone die Säule m vorherrschend, die Fläche b schmal ausgebildet. An den Enden herrscht d meist sehr vor, o und q treten untergeordnet auf. Die Flächen der Säulenzone geben meist gute Bilder des Webskyschen Spaltes und ziemlich übereinstimmende Winkelwerthe; weniger gut waren die Bilder der Flächen d, sehr mangelhaft diejenigen der Flächen o und q. Dementsprechend weichen die an den verschiedenen Krystallen für diese Flächen gefundenen Winkelwerthe oft nicht unerheblich von einander ab, doch zeigte es sich, dass die an besser ausgebildeten Krystallen gefundenen auch den theoretisch erforderten Werthen sich am meisten annäherten.

Nehmen wir an

$$m = (a : b : \infty c) = \infty P$$

und

$$d = (\infty a : b : c) = P\breve{\infty}$$

und legen als Fundamentalwinkel der Berechnung zu Grunde

$$m : m = \infty P : \infty P = 110 : 1\bar{1}0 = 95^0\ 28'$$

$$d : d = P\breve{\infty} : P\breve{\infty} = 011 : 0\bar{1}1 = 136^0\ 10'$$

so ergiebt sich das Axenverhältniss

$$\breve{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}90886 : 1 : 0{,}40234.$$

Die vorkommenden Gestalten sind alsdann

$m = (a : b : \infty c) = \infty P = [110]$
$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \breve{\infty} = [010]$
$d = (\infty a : b : c) = P \breve{\infty} = [011]$
$o = (a : b : c) = P = [111]$
$q = (a : \infty b : c) = P \bar{\infty} = [101]$

Für diese Formen ergeben sich durch Rechnung aus den Grunddimensionen folgende Winkelwerthe

für $m = \infty P = [110]$
$X = 47^0\ 44'$
$Y = 42^0\ 16'$
für $d = P \breve{\infty} = [011]$
$X = 68^0\ 5'$
$Z = 21^0\ 55'$
für $q = P \bar{\infty} = [101]$
$Y = 66^0\ 7'\ 20''$
$Z = 23^0\ 52'\ 40''$
für $o = P = [111]$
X [1]) $= 69^0\ 48'\ 5''$
$Y = 67^0\ 40'\ 22''$
$Z = 30^0\ 53'\ 15''$
$\alpha = 42^0\ 16'$
$\beta = 23^0\ 52'\ 40''$
$\gamma = 21^0\ 55'\ 1''$

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung von gemessenen und durch Rechnung aus den Fundamentalwinkeln ermittelten Kombinationskantenwinkeln.

Kante	berechnet	gemessen
$(110) : (1\bar{1}0)$	$95^0\ 28'$	*
$(110) : (010)$	$132^0\ 16'$	$132^0\ 14'$
$(011) : (0\bar{1}1)$	$136^0\ 10'$	*
$(011) : (010)$	$111^0\ 55'$	$111^0\ 55'$
$(011) : (110)$	$104^0\ 26{,}5'$	$104^0\ 32'$
$(111) : (1\bar{1}1)$	$139^0\ 36'$	$140^0\ 3'$
$(111) : (010)$	$110^0\ 12'$	$110^0\ 27'$

1) X, Y, Z haben hier dieselbe Bedeutung, wie früher.
α bedeutet die Neigung der Kante Z gegen die Axe $\bar{b}$
β „ „ „ „ „ X „ „ „ $\breve{a}$
γ „ „ „ „ „ Y „ „ „ $\bar{b}$

Kante	berechnet	gemessen
(111) : (110)	120° 53′	120° 58′
(111) : (101)	159° 48′	159° 50′

Physikalische Eigenschaften.

Die optische Untersuchung vermittelst des Polarisationsmikroskops ergab, dass auf den Flächen $b = \infty P \breve{\infty}$ und $m = \infty P$ das Maximum der Auslöschung des Lichtes parallel und senkrecht zur Säulenkante orientirt ist. Die Ebene der optischen Axen ist die Basis, wie ein nach dem Brachipinakoid hergestellter Schliff erkennen liess. Leider liess die Beschaffenheit des Materials nicht zu, Schliffe herzustellen, welche zur näheren optischen Untersuchung geeignet waren. Die Krystalle des Hydrastinaethyljodids sehen graulich weiss aus, sind trübe und zeigen Glasglanz.

Es mag hier hervorgehoben werden, dass die Krystalle des Hydrastinaethyljodids in der Zone der Orthodiagonale eine nahe Uebereinstimmung mit denen des Hydrastins[1]) zeigen. Bei diesem ist das Verhältniss der Axen

$$a : c = 0{,}8461 : 0{,}3761 = 1 : 0{,}4445;$$

bei jenem gleich

$$0{,}90886 : 0{,}40234 = 1 : 0{,}4426.$$

Dementsprechend ist der Winkel

$$(101) : (10\bar{1}) \begin{cases} = 47^0\ 55' \text{ beim Hydrastin} \\ = 47^0\ 45'\ 20'' \text{ beim Hydrastinaethyljodid} \end{cases}$$

Hingegen beträgt derjenige Säulenwinkel des Hydrastins, welcher dem Grundsäulenwinkel des Hydrastinaethyljodids am nächsten kommt, 99° 32′, ist also um 4° 8′ grösser als dieser. Durch Anlagerung der Gruppe C^2H^5J an die Gruppe $C^{21}H^{21}NO^6$ ist somit eine bemerkenswerthe Aenderung nur in der Länge der Axe b eingetreten, während die Axen a und c ihr Verhältniss beibehalten haben.

X. Physostigmin.

Das Physostigmin $C^{15}H^{21}N^3O^2$ wurde im Jahre 1864 von Jobst und Hesse in der Calabarbohne, dem Samen von

1) E. A. Wülfing, Ueber die Krystallform des Hydrastins. Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 1886.

Physostigma venenosum, entdeckt und als eine firniss- bis syrupartige Masse gewonnen. Vor 5—6 Jahren gelang es E. Merck in Darmstadt, es in Krystallen herzustellen. In welcher Weise es krystallisirt gewonnen wird, ist nicht bekannt geworden.

Geometrische Eigenschaften.

Die Formen des Physostigmins gehören dem rhombischen Krystallsystem an und zwar der sphenoidisch-hemiedrischen Abtheilung desselben. Die meist nach allen Seiten ziemlich gleich entwickelten Krystalle haben einen Durchmesser von 2—3 mm. Sie zeigen in der Säulenzone gewöhnlich nur die Grundsäule, ganz untergeordnet wurde daneben an einem Krystall des Makropinakoid beobachtet. Der Abschluss nach oben und unten wird zuweilen nur durch das Makrodoma gebildet. In den meisten Fällen treten jedoch neben diesem zwei Sphenoidflächen untergeordnet auf (Fig. 13). An einem Krystall waren die Domen und Sphenoidflächen annähernd gleich gross entwickelt; neben diesen erschien untergeordnet das Brachydoma x (Fig. 14).

Die Ausbildung der Krystalle war recht mangelhaft. Besonders gaben die Flächen der Säulenzone sehr schlechte Reflexbilder des Webskyschen Spaltes; die gefundenen Winkelwerthe zeigten dementsprechend so bedeutende Unterschiede, dass es nicht einmal möglich war, mit Sicherheit den spitzen oder stumpfen Säulenwinkel zu bestimmen. Bessere Uebereinstimmung zeigte sich in den Kombinationskantenwinkeln der Endflächen, die deshalb auch bei der Bestimmung des Axenverhältnisses ausschliesslich berücksichtigt wurden.

Deuten wir

$$d = (a : \infty b : c) = \bar{P}\bar{\infty}$$

$$o = -\tfrac{1}{2}(a : b : c) = -\frac{P}{2}$$

und legen zu Grunde

$$d : d = \bar{P}\bar{\infty} : \bar{P}\bar{\infty} = (101) : (\bar{1}01) = 126^0\ 1'$$

$$o : o = -\frac{P}{2} : -\frac{P}{2} = k(1\bar{1}1) : k(\bar{1}11) = 109^0\ 5'$$

so ergiebt sich das Axenverhältniss

$$\breve{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}97730 : 1 : 0{,}49779.$$

Die beobachteten Flächen erhalten sodann folgende Symbole:

$$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$$
$$m = (a : b : \infty c) = \infty P = [110]$$
$$d = (a : \infty b : c) = P \bar{\infty} = [101]$$
$$x = (\infty a : b : c) = P \breve{\infty} = [011]$$
$$o = -{}^{1}/_{2}(a : b : c) = -\frac{P}{2} = \varkappa[1\bar{1}1]$$

Für diese Gestalten ergiebt sich durch Berechnung aus den Grunddimensionen:

für $m = \infty P = [110]$
$X = 45^0\ 39'\ 28''$
$Y = 44^0\ 20'\ 32''$
für $d = P\bar{\infty} = [101]$
$Y = 63^0\ 0'\ 30''$
$Z = 26^0\ 59'\ 30''$
für $x = P\breve{\infty} = [011]$
$X = 63^0\ 32'\ 11''$
$Z = 26^0\ 27'\ 49''$
für $o = -\frac{P}{2} = \varkappa\ [1\bar{1}1]$
$X = 66^0\ 4'\ 50''$
$Y = 65^0\ 29'\ 17''$
$Z = 35^0\ 27'\ 21''$
α[1]) $= 44^0\ 20'\ 32''$
$\beta = 26^0\ 59'\ 32''$
$\gamma = 26^0\ 27'\ 49''$

Eine Zusammenstellung der berechneten und gemessenen Winkel enthält folgende Tabelle:

Kante	berechnet	gemessen
$(110) : (1\bar{1}0)$	$91^0\ 18{,}9'$	$91^0\ 18'$
$(110) : (100)$	$135^0\ 39{,}5'$	—
$(1\bar{1}0) : (1\bar{1}1)$	$125^0\ 27{,}4'$	$125^0\ 33'$
$(110) : (1\bar{1}1)$	$89^0\ 14{,}2'$	—

1) α, β und γ haben dieselbe Bedeutung wie beim Hydrastinaethyljodid.

Kante	berechnet	gemessen
(110) : (101)	108° 56,5′	109° 4′
(101) : ($\bar{1}$01)	126° 1′	*
(1$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$11)	109° 5′	*
(101) : (1$\bar{1}$1)	156° 4,8′	156° 8′
(1$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$01)	122° 30,9′	—
(101) : (011)	142° 54,7′	143° 12′

Physikalische Eigenschaften.

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich bei parallelem Lichte, dass die Maxima der Auslöschung auf den Säulenflächen senkrecht und parallel zur Säulenkante resp. Vertikalaxe, auf der Basis parallel den Diagonalen verlaufen, wie es die Symmetrie des rhombischen Systems erfordert. Ebene der optischen Axen ist das Brachypinakoid, erste Mittellinie die Axe c. Um diese ist die Doppelbrechung stark negativ und der Sinn der Dispersion $\varrho > v$.

Um nun den wirklichen spitzen optischen Axenwinkel = 2Va zu bestimmen, wurde zuerst in einer Platte parallel der Basis, also senkrecht zur Säulenkante, im Grothschen Axenwinkelapparat der scheinbare spitze Axenwinkel in Cassiaöl (= 2Ha) gemessen. Es ergab sich für die verschiedenen farbigen Strahlen

2Ha = 80° 48′ für Lithiumlicht
2Ha = 79° 7′ für Natriumlicht
2Ha = 77° 23′ für Thalliumlicht.

Dann wurde der scheinbare stumpfe Axenwinkel in Oel = 2Ho in einer Platte parallel dem Orthopinakoid gemessen und gefunden

2Ho = 103° 12′ für Lithiumlicht
2Ho = 104° 30′ für Natriumlicht
2Ho = 105° 53′ für Thalliumlicht.

Aus diesen Daten berechnet sich der wahre spitze Axenwinkel für die angewandten Lichtarten nach der Formel

$$\operatorname{tg} Va = \frac{\sin Ha}{\sin Ho} \text{ zu}$$

2Va = 79° 3′ 10″ für Lithiumlicht
2Va = 77° 42′ für Natriumlicht
2Va = 76° 16′ 30″ für Thalliumlicht.

Der Brechungsexponent des benutzten Cassiaöls wurde bestimmt durch Einstellung auf das Minimum der Ablenkung beim Durchgang des Lichtes durch ein mit Oel gefülltes Hohlprisma und ergab sich

n = 1,5688 für Lithiumlicht
n = 1,5783 für Natriumlicht
n = 1,5878 für Thalliumlicht.

Berechnet man nun nach der Formel

$$\beta = \frac{n \,.\, \sin Ha}{\sin Va}$$

den mittleren Brechungsexponenten β der Substanz, so erhält man

β = 1,5976 für Lithiumlicht
β = 1,6023 für Natriumlicht
β = 1,6073 für Thalliumlicht.

Versucht man, nach der Formel

$$\sin E = \beta \,.\, \sin Va$$

den scheinbaren optischen Axenwinkel $2E$ in Luft zu berechnen, so zeigt sich, dass sin E grösser als 1 wird. Die Axen treten demnach in Luft nicht aus.

Zur Controlle wurde deshalb noch der scheinbare spitze Axenwinkel im Adams-Schneiderschen Apparat gemessen und gefunden

2Ha = 68° 40′ für Natriumlicht.

Rechnet man, unter Berücksichtigung der Brechungsexponenten der Kugellinse in diesem Apparat (n = 1,7782 für Natrium) den in Oel gefundenen Werth hierauf zurück, so findet man

2Ha = 68° 50′.

Die Krystalle des Physostigmins zeigen nur geringen Glasglanz. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Sie sind farblos bis lichtgrau, mit einem Stich ins Rothe.

1 2 3 4 5

6 7 8 9 10

11 12 13 14

Dresden, Wilhelm Hoffmann, Druck-Industrie.

Erklärung der Figuren.

Figur 1.

Coffeidinjodid (triklin)
(von der linken Seite gez.).

$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$
$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \breve{\infty} = [010]$
$c = (\infty a : \infty b : c) = oP = [001]$
$m = (a : b' : \infty c) = \infty 'P = [1\bar{1}0]$
$d = (\infty a : b' : {}^1/_2 c) = {}^1/_2{}_{,}P_{,}\breve{\infty} = [01\bar{2}]$
$p = (a' : b : c) = {}_{,}P = [\bar{1}11]$

Figur 2.

Coffeidinplatinchlorid (triklin)
(Zwilling).

$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$
$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \breve{\infty} = [010]$
$c = (\infty a : \infty b : c) = oP = [001]$
$m = (a : b : \infty c) = \infty P' = [110]$
$n = (a : b' : \infty c) = \infty 'P = [1\bar{1}0]$
$x = (\infty a : b' : c) = 'P\breve{\infty} = [0\bar{1}1]$
$z = (\infty a : b : c) = P'\breve{\infty} = [011]$

Figur 3 und Figur 4.

α Homobetain-Platinchlorid (monoklin).

$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$
$b = (\infty a : b : \infty c) = \infty P \grave{\infty} = [010]$
$m = (a : b : \infty c) = \infty P = [110]$
$x = (a : 2b : \infty c) = \infty P \bar{2} = [210]$
$u = (2a : b : \infty c) = \infty P \grave{2} = [120]$
$p = (a' : b : c) = +P = [\bar{1}11]$
$r = (2a' : b : 2c) = +2P\grave{2} = [\bar{1}21]$
$d = (a' : 2b : 2c) = +2P\bar{2} = [\bar{2}11]$
$s = (\infty a : b : c) = P\grave{\infty} = [011]$

Figur 5.

β Homobetain-Platinchlorid
(monoklin).

$a = (a : \infty b : \infty c) = \infty P \bar{\infty} = [100]$
$m = (a : b : \infty c) = \infty P = [110]$
$c = (\infty a : \infty b : c) = oP = [001]$
$d = (a' : \infty b : c) = +P\bar{\infty} = [\bar{1}01]$
$e = (a : \infty b : c) = -P\bar{\infty} = [101]$

Figur 7.

β Homobetainplatinchlorid
Zwilling nach $\infty P \bar{\infty}$
(von der rechten Seite und mehr
von oben gezeichnet).

$m = (a : b : \infty c) = \infty P = [110]$
$d = (a' : \infty b : c) = +P\bar{\infty} = [\bar{1}01]$
$e = (a : \infty b : c) = -P\bar{\infty} = [101]$
$x = (a : b : c) = -P = [111]$

Figur 6.

β Homobetain-Platinchlorid (monoklin).

a =	(a : ∞b : ∞c) =	∞P$\bar{\infty}$ =	[100]
m =	(a : b : ∞c) =	∞P =	[110]
c =	(∞a : ∞b : c) =	oP =	[001]
d =	(a' : ∞b : c) =	+P$\bar{\infty}$ =	[$\bar{1}$01]
e =	(a : ∞b : c) =	−P$\bar{\infty}$ =	[101]
i =	(∞a : b : c) =	P$\grave{\infty}$ =	[011]
s =	($\frac{1}{2}$a' : b : c) =	+2P$\bar{2}$ =	[$\bar{2}$11]
t =	($\frac{1}{2}$a : b : c) =	−2P$\bar{2}$ =	[211]

Figur 8.

β Homobetainplatinchlorid

Zwilling nach i = P$\grave{\infty}$

a =	(a : ∞b : ∞c) =	∞P$\bar{\infty}$ =	[100]
m =	(a : b : ∞c) =	∞P =	[110]
d =	(a' : ∞b : c) =	+P$\bar{\infty}$ =	[$\bar{1}$01]
e =	(a : ∞b : c) =	−P$\bar{\infty}$ =	[101]

Figur 9.

Trimethylaminaethylenbromid (monoklin).

a =	(a : ∞b : ∞c) =	∞P$\bar{\infty}$ =	[100]
b =	(∞a : b : ∞c) =	∞P$\grave{\infty}$ =	[010]
c =	(∞a : ∞b : c) =	oP =	[001]
d =	(∞a : b : c) =	P$\grave{\infty}$ =	[011]
p =	(a : ∞b : c) =	−P$\bar{\infty}$ =	[101]
q =	(a' : ∞b : c) =	+P$\bar{\infty}$ =	[$\bar{1}$01]

Figur 10.

Berberin-Chloroform (triklin).

a =	(a : ∞b : ∞c) =	∞P$\bar{\infty}$ =	[100]
b =	(∞a : b : ∞c) =	∞P$\breve{\infty}$ =	[010]
c =	(∞a : ∞b : c) =	oP =	[001]
t =	(a : b : ∞c) =	∞P' =	[110]
q =	(∞a : b' : c) =	'P,$\breve{\infty}$ =	[0$\bar{1}$1]
y =	(a : ∞b : c) =	'P'$\bar{\infty}$ =	[101]
p =	(a' : ∞b : c) =	,P,$\bar{\infty}$ =	[$\bar{1}$01]
z =	(a : b' : c) =	'P =	[1$\bar{1}$1]
m =	(a : b : c') =	P, =	[$\bar{1}\bar{1}$1]

Figur 11.

Hydroberberinaethyltrijodid (monoklin).

a =	(a : ∞b : ∞c) =	∞P$\bar{\infty}$ =	[100]
c =	(∞a : ∞b : c) =	oP =	[001]
m =	(a : b : ∞c) =	∞P =	[110]
d =	(∞a : b : c) =	P$\grave{\infty}$ =	[011]
o =	(2a : b : 2c) =	−2P$\grave{2}$ =	[121]
p =	(2a' : b : 2c) =	+2P$\grave{2}$ =	[$\bar{1}$21]

Figur 12.

Hydrastinaethyljodid (rhombisch).

b =	(∞a : b : ∞c) =	∞P$\breve{\infty}$ =	[010]
m =	(a : b : ∞c) =	∞P =	[110]
d =	(∞a : b : c) =	P$\breve{\infty}$ =	[011]
o =	(a : b : c) =	P =	[111]
q =	(a : ∞b : c) =	P$\bar{\infty}$ =	[101]

Figur 13 und Figur 14.

Physostigmin (rhombisch).

a =	(a : ∞b : ∞c) =	∞P$\bar{\infty}$ =	[100]
m =	(a : b : ∞c) =	∞P =	[110]
d =	(a : ∞b : c) =	P$\bar{\infty}$ =	[101]
x =	(∞a : b : c) =	P$\breve{\infty}$ =	[011]
o =	−$\frac{1}{2}$(a : b : c) =	$-\frac{P}{2}$ =	$\varkappa$[1$\bar{1}$1]

Ueber einige Tagesfragen der Malacozoologie, hauptsächlich Convergenzerscheinungen betreffend.

Von

Dr. H. Simroth, Privatdocent
in Leipzig.

Je mehr biologische Momente von der neueren zoologischen Forschung aufgenommen werden, je mehr man sich um den Einfluss kümmerte, welchen die Bedingungen und Gewohnheiten des Lebens auf die Form des thierischen Körpers erlangen, desto mehr hat sich herausgestellt, — eine der wichtigsten Erweiterungen des Darwinismus — dass die Abhängigkeit der Gestalt von der Lebensweise eine überraschend innige, eine ganz unerwartet grosse ist. Der morphologische Werth der Anpassung — denn um diese nur kann es sich handeln — wird so enorm, dass die Einwirkung bestimmter einseitiger Lebensrichtungen, welche durch eine neu sich eröffnende Gelegenheit vortheilhafter Existenz gegeben werden, die verschiedensten Formen in einer Weise gleichmässig modelt, welche sie ähnlicher und ähnlicher macht, oder wie die moderne Systematik zu sagen pflegt, welche sie als Verwandte in dieselbe Familie stellt oder noch näher. Ein neues Feld thut sich auf, das nach gewisser Methode beackert werden muss; sogleich dringen von verschiedenen Seiten hungrige und unternehmende Geschöpfe ein, sich die gebotene Chance zu nutze zu machen; es erhebt sich ein lebhafter Concurrenzkampf, der damit endet, dass schliesslich die verschie-

denen Ackerleute dieselben Werkzeuge oder Organe ausbilden, dass sie alle das für den Boden geeignete Kleid anlegen. Wer die Luft beherrschen will, muss Flügel, der des Wassers Schätze gewinnen will, muss Flossen haben, ein selbstverständlicher Grundsatz, und so entsteht eine gewisse Aehnlichkeit zwischen dem Vogel und der Fledermaus, oder dem Vogel und dem Buttervogel, zwischen dem Fisch und dem Cuttlefish oder wie wir sagen dem Tintenfisch. Das wird allerdings zu keiner Verwirrung des thierischen Systems führen.

Anders wenn die Concurrenten, welche das Luftmeer zu befahren sich anschicken, weniger weit von einander abstehen, als Säugethier, Vogel und Tracheat, von denen jene Flugthiere, oder als Vertebrat und Mollusk, von denen jene Schwimmer abstammten. Sobald nur verschiedene Mammalien sich derselben schwimmenden Lebensweise anpassen, dann wird die Eintönigkeit schon so gross, dass es der Zoologie Mühe genug gemacht hat, Pinnipedier und Cetaceen auseinanderzuhalten. Aber bei den Pferden würde schwerlich ein Anatom darauf verfallen sein, sie für etwas anderes als das Product einer einheitlichen direkten Abstammung zu halten, wenn nicht die Palaeontologie erwiesen hätte, dass das inzwischen ausgestorbene amerikanische Pferd einen anderen Stammbaum besitzt als unsere altweltlichen. Hier hat die Anpassung an die Steppe von zwei verschiedenen Punkten aus ein nahezu identisches Produkt erzeugt als Laufthier. Karl Vogt hat kürzlich in einem Aufsatz „Darwinistische Ketzereien" (Westermanns Monatshefte 1887) eine Anzahl von Beispielen zusammengestellt. Er behauptet geradezu, dass die meisten Säugethierfamilien keine solchen sind im wörtlichen Sinne, sondern dass ihre geologischen Vorfahren mehr von einander differirten als die, welche wir gemeinhin als nächste Verwandte zu betrachten gewohnt sind. Nun unter uns Menschen kommen ja Fälle von Doppelgängern nicht gar zu selten vor, ohne dass es allemal ein Vetter zu sein braucht, der einem die unangenehmen Verwechselungen zuzieht. Häckels Schluss, zu dem er durch die Untersuchnng der Medusen geführt wurde, dass die Craspedoten einen ganz

anderen Ursprung haben als die Acraspeda, bietet ein hervorstechendes Beispiel, das noch viel augenfälliger wird durch die Behauptung, die Craspedoten selbst seien verschiedenen Wurzeln entsprossen. So mehren sich die Fälle, wo eine anscheinend gut begründete natürliche Gruppe, eine ächte Familie, sich auflösst in verschiedene Zweige, die polyphyletisch entstanden; wie man ja längst bei uns Menschen dazu gekommen ist, eine Völkerfamilie, zum mindesten eine Nation, bei dem Alter und der Complicirtheit des menschlichen Stammbaums, als das Verschmelzungsprodukt von Angehörigen ganz verschiedener Stämme, denen die physischen Bedingungen ihres Heimathlandes, sowie die gleichen Gewohnheiten des Lebens und Denkens allmählich denselben Stempel körperlicher Constitution aufdrückten, zu betrachten. Der Organismus, mag er nach noch so verschiedenem Typus gebaut sein, erscheint wie Wachs, das wenn auch langsam, von der Natur in jede Form geknetet wird, die ihr für die allseitige Ausnutzung ihrer reichen Existenzbedingungen passend erscheint.

Im Allgemeinen muss wohl solche Convergenz um so schwerer zu bewerkstelligen und um so auffallender sein, je höher entwickelt und je mehr gegliedert die Thiere sind, die von ihr betroffen werden; und das schroffste Beispiel bleiben vor der Hand gewiss die Pferde. Umgekehrt wird sie sich da am leichtesten bethätigen können, wo der Organismus an und für sich auf eine reichere Gliederung verzichtet. In erster Linie stehen hier die Schmarotzer, zumal die Entoparasiten, deren Körper bei der Bequemlichkeit des Nahrungserwerbes geradezu allen Charakter in den äusseren Umrissen abzustreifen bemüht ist. Sie mögen ausser Betracht bleiben, bis auf einen unten zu besprechenden Fall. Von freilebenden Thieren ist kein Typus so wenig gegliedert, mit so wenig fixirten Contouren ausgestattet als die Mollusken. Dabei ist die Zahl ihrer Arten so gross, und die innere anatomische Bildung bei den verschiedenen Gruppen so divergent, die zeitliche Verbreitung durch die geologischen Epochen so enorm, dass der Natur ein besonders reicher Haushalt sich darbot, auf dessen einzelne Theile sie durch neue äussere Einflüsse nach der

oder jener Richtung gleichmässig umbildend einwirken konnte. Beinahe in allen Ordnungen der Weichthiere regen sich durch die neueren Untersuchungen die Anzeichen, dass gewisse Familien, die man bisher als einheitliche betrachtete, durch Convergenz von verschiedenen Ausgangspunkten entstanden; und in nicht zu wenigen Fällen gelingt es, die ursächlichen Momente der morphologischen Aehnlichkeit aufzudecken. Für den Laien oder selbst für den Zoologen, der sich nicht spezieller um die Conchyliologie kümmert, ist das ganze System der Weichthiere beinahe weiter nichts als eine Summe von abgerundeten Abtheilungen, wie man leicht auch aus modernen Handbüchern entnehmen kann. Noch jetzt gelten ihm die Pteropoden, die Cephalopoden, die Pulmonaten, die Prosobranchier als geschlossene Klassen, während in Wahrheit wohl bloss die Muscheln, die Dentalien oder Grabfüsser und vielleicht die Hinterkiemer oder Opisthobanchier darauf Anspruch erheben können, höchst wahrscheinlich aber auch bloss vorläufig, bis genauere Erkenntniss die Polyphylie nachweist. So dürften wohl die vielgestaltigen Hinterkiemer eines Tages aüseinanderbröckeln, wenn es auch jetzt noch schwer wird zwischen den Gymno- und Steganobranchiern in einer Weise zu scheiden, dass bei allen Formen die Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Gruppe bestimmt auszumachen wäre. Und solche zweifelhafte Gestalten sind ja noch immer als Bindeglieder und Uebergangsformen aufgefasst worden. Die Tintenfische hätte man wohl schon längst so scharf in Tetrabranchiaten und Dibranchiaten geschieden, dass jeder Versuch, die einen aus den anderen abzuleiten, aufgegeben wäre, wenn hier nicht der Reichthum untergegangener Geschlechter, vor allem der Ammoniten, immer wieder ein gemeinsames fortlaufendes System zu erfordern schiene. In Wirklichkeit ist es wohl nur eine Folge von Convergenz auf irgend welcher gemeinsamen Ursache (als hydrostatischer Apparat zu wirken!), welche dem Nautilus und der Spirula eine gekammerte Schale verschafft hat; und die morphologische Homologie dürfte zur reinen physiologischen Analogie werden. Freilich wie wird das gesammte Räthsel dieser Meeresfürsten unter den Wirbellosen einst gelöst werden?

Eine Schalenform ist es, welche unter den verschiedensten Schneckengruppen immer wiederkehrt, die des Napfes. Napfschnecken finden wir unter den Vorderkiemern (Patellen, Fissurellen, Crepidula), unter den Opisthobranchiern (Umbrellen), unter den basommatophoren Pulmonaten (Ancylus, Siphonaria). Gemeinsam ist allen ihren Trägern eine beträchtliche Langsamkeit und eine mehr zum Ansaugen, als zum Gleiten eingerichtete Sohle. Hier hat offenbar das Bedürfniss nach breiten Rückenschutz, welcher dem Sesshaften besonders nöthig wird, da er zu fliehen ausser Stande, die gemeinsame Form erzeugt. Lange Zeit standen die Napfschnecken in den Sammlungen vereinigt; diese Epoche ist überwunden, aber die verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen Siphonaria und Ancylus harren noch des kritischen Arbeiters. — Die Vorderkiemer sind in den letzten Jahren, am ausführlichsten von französischer Seite, gründlich secirt. Gleichwohl giebt es noch Arten und Gattungen genug, bei denen es fraglich bleibt, inwieweit die Stelle, die ihnen Schale und Radula im System angewiesen haben, in Zukunft behaupten können. Und es ist noch nicht lange her, dass man die Neurobranchier, d. h. die dem Landleben angepassten, als besondere Ordnung abtrennte, während jetzt ihre Mitglieder sich hier und da unter das Gros, z. T. weit genug von einander, zerstreuen. — Unter den eigentlichen Landlungenschnecken, den Stylommatophoren, denen ehemals die Neurobranchier als Landthiere beigeordnet wurden, ist die Verwirrung des Systems noch jetzt so gross, dass man schwerlich auch nur die grossen Züge der conchyliologischen Handbücher als definitiv anerkennen kann.

Zuerst darf als einigermassen sicher gelten, dass eine Gruppe von Nacktschnecken, die ich als Mesommatophoren den übrigen als Pleurommatophoren gegenüberstellen möchte, weil sie das Auge mitten auf der Spitze des Fühlerknopfes tragen und nicht an dessen Seite, eine selbständige Ableitung von Hinterkiemern genommen haben und daher gar nicht in die Ordnung der ächten Stylommatophoren hineingehören. Aber auch bei diesen Gattungen macht es die Trennung der Geschlechtsöffnungen bei den Onchidien der

Korallenriffe und den Vaginuliden der Tropenländer fraglich, ob sie mit den neuseelaendischen Janelliden, welche die Genitalöffnungen vereinigt, After und Nierenpore vom Hinterende nach der Mitte des Rückens zu gerückt haben u. s. w., wirklich vereinigt werden dürfen. Wir lassen sie in lockerem Verbande zusammen. Aber auch unsere einheimischen ächten stylommatophoren Nacktschnecken, sie stellen eine durch Convergenz erzeugte Gruppe dar, die zum mindesten von zwei, wahrscheinlich aber von vier Ausgangspunkten demselben Ziele der Körperform zustrebten. Zweifellos sind die Arioniden von den Limaciden zu trennen. Oberflächlich aber ist es, wenn die modernen besten Compendien, vor allem Fischer's Manuel de Conchyliologie, sie auf die Aehnlichkeit von Kiefer und Radula hin den Heliciden beigesellen. Vielmehr deuten Niere, Lunge und Genitalien auf eine völlig selbständige Entstehung möglicherweise von ganz besonderen Meeresformen aus. Die Limaciden, die sogar meistens noch in die eine Gattung Limax vereinigt werden, lassen sich mit grosser Bestimmtheit in drei Zweige, Limax, Agriolimax und Amalia auflösen, ohne dass bestimmter Anhalt dafür vorläge, dass diese Zweige demselben Stamm oder auch nur derselben Wurzel, als welche eine besondere Familie wenigstens zu gelten hätte, entsprosst sind [1]). Höchstens könnte man die Vitrinen dafür nehmen. Viel complicirter wird die Sache, wenn wir die ausländischen Nacktschnecken dazu nehmen, wel-

---

1) Neuerdings schien dieser Unterschied zwischen Limax und Agriolimax vermischt zu werden durch den kleinasiatischen Mesolimax Brauni, welchem der Turiner Conchyliologe Pollonera den Namen gab in Beziehung eben auf seine Mittelstellung. Er hat den Darm eines Agriolimax, im Uebrigen die anatomischen Verhältnisse eines Limax. Ein mir freundlichst überlassenes Exemplar bestätigte voll. auf das Letztere. Aber es lässt sich zeigen, dass die verschiedene Länge und Aufwindung der einzelnen Darmabschnitte wechseln kann innerhalb sonst zusammengehöriger Gruppen, z. B. Arion-Ariolimax. Daher kann ich den Mesolimax nur als einen Seitenzweig der ächten Limaces ansehen. Freilich fehlen uns noch die weiteren Anhaltspunkte, um den morphologischen Werth der Genitalien und der Kreuzung zwischen Penisretractor und rechtem Fühlermuskel, sowie den Ursprung des Columellaris hinter den Mantelorganen — die ächten Limaxcharaktere — genügend abzuschätzen.

che z. T. sich leicht beschalten Gruppen einreihen. Für die Convergenz der Nackten lässt sich das äussere Moment unschwer auffinden. Sie alle haben ein hohes Feuchtigkeitsbedürfniss und sind durch entsprechende klimatische Verhältnisse entweder auf direktem Wege zur Auswanderung aus dem Meere veranlasst worden, oder aus vorher acclimatisirten Gehäuseschnecken durch Ueberwuchern des Mantels über das Haus auf Umwegen secundär entstanden.

Von trefflicher Durchsichtigkeit ist die Convergenz einer anderen sogen. Familie, oder wenn man will, zweier, der Raublungenschnecken oder Testacelliden nämlich, von denen Fischer die noch einen Kiefer tragenden als Selenitiden abzweigt. Sie sind lediglich durch die gleichmässig langen, spitzen Zähne ihrer Zungenbewaffnung, das nothwendige Rüstzeug der Raubschnecken, zusammengeschweisst; wir finden darin ächte Nacktschnecken, die azorische Plutonia, die kaukasische Trigonochlamydinengruppe, dann die mit langspindelförmigen Schalen ausgestatteten kleinen Strebelien und grossen Glandinen, die gestrekten Testacellen und Daudebardien mit kleinen offenen Schälchen am Hinterende, die thurmförmigen Schalen der Pseudosubulinen, die helixartigen der Rhytidaarten und der grossen Aerope (Helix) caffra, die so gut wie Selenites an Zonitiden erinnert. Die Plutonia stammt wahrscheinlich von Vitrinen, die Kaukasier von Limaciden, die Daudebardia von Hyalinen, von den übrigen können wir die Herkunft vorläufig nur nach den Schalen im allgemeinen vermuthen. Warum die Zungenbewaffnung convergierte, wird durch die Lebensweise hinlänglich erläutert, ebenso wie die Verkümmerung des Kiefers, der bei der Manier, die Beute ganz hinterzuwürgen, zum Abschneiden überflüssig wird. Warum aber zu diesen Charakteren eine Convergenz der Genitalorgane (ohne alle Reizorgane, Liebespfeile u. dergl.) oder die Reduction der Cerebral- und Buccalcommissur am Schlundring in Correlation steht, bleibt vorläufig durchaus dunkel. Umgekehrt lässt sich bei den nackten, Plutonia, Trigono- und Selenochlamys, sowie bei den kleinschaligen Daudebardia und Testacella die Convergenz der langgezogenen Körperform

leicht verstehen; sie ist eine Anpassung an die Gewohnheit, den Beutethieren, zumeist Regenwürmern, in ihre Schlupfwinkel zu folgen, und die Endstellung der verkleinerten Schale senkrecht zur Längsaxe hat offenbar dieselbe Bedeutung, im beengten Raum möglichst wenig Hindernisse zu bieten. — Die wenigen inneren Uebereinstimmungen, die namentlich negativer Natur sind, an den Genitalien, lassen Fischer noch an die Zusammengehörigkeit der Testacelliden glauben, daher er sie sehr passend mit den Beutelthieren vergleicht. Wie diese, den australischen Continent ohne Verwandtenconcurrenz energisch ausnutzend, die übrigen Säugethiergestalten wiederholen, so vereinigen die Raublungenschnecken fast alle Pulmonatengestalten in sich, nur dass es sich bei ihnen um Convergenz handelt, bei den Marsupialien aber um Descendenz, soviel wir wissen.

Bei den Helices ist man allmählich zu der anatomischen Erkenntniss durchgedrungen, dass auf die mehr kuglige oder mehr gestreckte Form der Schale kein Gewicht zu legen, dass Helix und Bulimus (Buliminus etc.) keine gesonderten Gruppen, sondern eine fortlaufende Reihe darstellen. Um so sonderbarer müssen uns die neueren Resultate der Nierenuntersuchung anmuthen, welche andeuten, dass diese Reihe polypyletischen Ursprungs ist, insofern als einer Anzahl von Thieren der Ureter fehlt, der dann erst wieder secundär in den einzelnen Gruppen erworben wurde, so dass selbst diese Musterserie sich in noch unabsehbarer Weise aufzulösen droht[1]).

Wenn bei den Lungenschnecken in der Radula sich eine auffallende Convergenz beobachten liess bei dem Uebergang zur Fleischnahrung, so spielt die Reibplatte eine ähnliche aber vielseitigere Rolle bei den Kiemenschnecken, Proso- und Opisthobranchiern. Bei den beiden, namentlich den ersteren, gestatten ihre viel grösseren Verschiedenheiten in den einzelnen Gattungen und Familien, sie mit guter Sicherheit der Eintheilung zu Grunde zu legen, wiewohl die Radula nur dann das bequem entscheidende Wort zu sprechen hat, nachdem die übrigen Organe gehört worden

1) Während der Drucklegung dieses Aufsatzes ist die entsprechende Arbeit von Behm erschienen, auf die ich somit verweise (Arch. f. Nat. 1889).

sind. Und es mag im System sich künftig noch manche Unnatürlichkeit der jetzt beliebten Zusammenfassung herausstellen, wie sie durch die einseitige Berücksichtigung des einen Merkmales entstanden ist, trotzdem dass hier die Anatomie in den letzten Jahren energische Fortschritte gemacht hat. Haller, Bergh und die Sorbonne, zumal Bouvier haben mit tüchtiger Kraft eingesetzt, um immer festeren Grund zu schaffen. In dieser Hinsicht muss aber dann eine besondere Schwierigkeit entstehen bei den Formen, denen die Radula abhanden gekommen ist. Es ist ganz bestimmt noch oft zweifelhaft, was den Verlust dieses Gastropodencharakters veranlassen konnte; sicher war es ein Wechsel der Ernährung, irgend eine Anpassung an bequemere Lebensweise, Commensalismus und schliesslich Parasitismus, aber die biologische Untersuchung hat hier im Einzelnen viel zu thun. Bei der grossen pelagischen Tethys darf man wohl nur daran denken, dass sie von dem zarten Auftrieb sich nährt, den sie einschlürfen mag; zur Bewältigung der minutiösen Bissen wird der Kauapparat überflüssig. Ganz besonders scheint in dieser Beziehung die verwandte Melibe ausgezeichnet mit der Cirrhenbewaffnung im ganzen Umkreise der Mundöffnung. Sollte diese nicht einen ähnlichen Filtrirapparat vorstellen wie die Barten des Walfisches? Dann hätten beide das Gebiss in Folge der gleichen Ernährung eingebüsst. Dieser Mangel der Radula aber wurde für Ihering der Grund, die grossen Schnecken mit der kleinen strudelwurmartigen Rhodope zusammenzustellen, die träg am Strande auf Ulven sich aufhält. Sie mag in der That ein Strudelwurm sein; schwerlich aber bindet eine wahre nähere Verwandtschaft die ganz verschiedenen Geschöpfe. Warum die trägen Phyllidier, die durch ihren stark abweichenden Habitus, die seitlichen Blattkiemen, die runzlich verbrämte Rückenhaut mit Nesselkapseln, die Sesshaftigkeit ihrer Lebensweise — mit Sicherheit wenigstens am Tage — so sehr abstehen, warum unter den Steganobranchien Doridium, warum unter den Doriden Doridopsis ohne Radula sind, scheint noch völlig dunkel. Hier kann an Verwandtschaft, an Vererbung eines gemeinsamen Merkmales absolut nicht gedacht werden,

wenn auch Phyllidia und Tethys eine Absonderlichkeit mit einander theilen, nämlich die stark riechende Hautabsonderung. Freilich handelt es sich bei jener um einen schützenden Ekelstoff, während das Secret der Tethys angenehm nach Citronen riecht und blaues Lackmuspapier stark röthet, wie mir Herr Schmidtlein versichert. So verschieden auch das Secret, immerhin scheint sie eine derartige Absonderung unter den Gymnobranchiern ziemlich vereinzelt auszuzeichnen, denn die steganobranchen Aplysien stehen doch noch weit genug ab von beiden. — Commensalismus scheint mehr bei Vorderkiemern der Grund für Zungenlosigkeit geworden zu sein, in der Weise, dass Commensalismus, Raumparasitismus und schliesslich ächter Entoparasitismus die Stufen bezeichnen, welche auch hier Form und Bau modelten und convergieren liessen, Hand in Hand mit degenerierender Verkümmerung. Commensalismus ist es wohl, der den wahrscheinlich murex- oder purpuraähnlichen Magilus an die Corallen fesselte, von deren Nahrungsüberfluss resp. Detritus und Fäces er sich vermuthlich zur Bewegungslosigkeit verleiten liess, so dass er schliesslich überwachsen und nun sein Haus zu der merkwürdigen Röhre zu verlängern gezwungen wurde, selber in der Röhre allmählig vorrückend, dem Niveau der Corallen-Tentakeln folgend. Was aber konnte die Veranlassuug sein für die Pyramidellen, dass sie, als Commensalen auf Muschelschalen sich haltend (und von den durch den Athemsipho herbeigeführten Nährstoffen profitierend?), ihrer ursprünglich planorbisähnlichen Schale eine andere Richtung geben und sie thurmförmig gestalten? Man möchte beinahe dem Gedanken Raum geben, dass schon in dem Commensalismus, also in der bequemen Ernährung allein der Grund für die Schalenabänderung liegen möchte beim Magilus wie bei Pyramidella (s. u.), so verschiedenartig auch das Resultat und so different die Jugendschale, von der aus die Umformung statt hat. Weiter aber: wie kommt es, dass nur die Echinodermen auf die doch auch sonst, wie wir eben sahen, dem Commensalismus zugänglichen Schnecken eine solche Anziehungskraft ausüben, dass sie zunächst zum Raum- und schliesslich zum wahren, zum Entoparasitismus einladen?

Und hier sind wir bei einer der merkwürdigsten Convergenzen angelangt.

Es bleibt gewiss zu verwundern, dass für die so selten schmarotzenden Weichthiere (unsere Najadenlarven in der Fischhaut bilden eine vereinzelte, vorübergehende Erscheinung) die Stachelhäuter allein einen fesselnden Reiz enthalten. Nicht nur die verschiedenen Formen, die man in der Familie der Eulimiden zusammenfasst (s. Fischer, Manuel) und die vielleicht, theilweise wenigstens, auch nur durch Convergenz in dieser einen Familie sich zusammengefunden haben, sondern ebenso die von demselben Autor nach Baur's Vorgange den Opisthobranchiern angeschlossenen Entoconchen sind, so weit parasitische Formen in Frage kommen, lediglich Echinodermenschmarotzer, von Stachelhäutern dienen sowohl Seesterne als Seeigel als Holothurien und Synapten als Wirthe; und nur die Ophiuriden und Crinoiden[1]) scheinen sich frei gehalten zu haben. Dabei sind die Schmarotzer bald noch in voller Beweglichkeit' wie die von Semper im Holothurienmagen lebhaft kriechend angetroffene Eulima, bald sesshaft in der Haut, oder wie Stilifer, in deformirten Echinidenstacheln, die an die durch Myzostomen erzeugten Crinoidengallen erinnern, oder mit enorm verbreitertem Saugrüssel in der Haut befestigt, wie uns die Schilderung der Herren Sarasin gezeigt hat. Die stärkste Umbildung hat der Parasitismus an der berühmten, noch immer nicht ganz aufgeklärten Entoconcha zu Wege gebracht, und mit ihr rivalisirt der neuerdings (Ztschft. f. w. Zool. XLVII. 1888) von W. Voigt beschriebene seltsame Holothurienparasit Entocolax. In beiden Fällen handelt es sich um einen weichen, aller zusammenhängenden Kalkstücke ermangelnden Schlauch, der Reste eines Darmkanals und Geschlechtsorgane, sowie Entwickelungszustände einer jungen Generation enthält; bei Entoconcha sind es bekanntlich Larven mit Schale und Deckel und einer Art Velum, allerdings neben wenig gefurchten Dottern, bei Entocolax ist die Entwicklung nicht über die erste Dotterfurchung hinausgegangen, oder die Eier sind noch im ursprünglichen Zu-

1) Die Palaeocriniden hatten allerdings in dem zu den Capuliden gehörigen Platyceras ihen Commensalen oder ächten Schmarotzer.

stand. Entocolax verdient gewiss eine kurze Besprechung, zumal vielleicht einige Deutungen Voigt's kritische Bemerkungen herausfordern.

Das einzige Exemplar des Entocolax Ludwigii, das von Prof. H. Ludwig in Myriotrochus Rinkii aus dem Behringsmeere entdeckt wurde, war ein 1 cm langer, sich nach hinten verjüngender Schlauch, mit einer kugeligen 3 mm starken Auftreibung hinter dem befestigten Ende. Dieses sass zwischen zwei Längenmuskelbündeln auf der Innenseite des vorderen Theiles der Holothurie, die Haut beinahe bis zum Epithel durchbohrend. Die grössere Hälfte wurde von Voigt in Quer-, das frei in die Leibeshöhle ragende Ende in Längsschnitte zerlegt und daraus mit glänzender Sicherheit der Technik das Thier construirt, mit folgendem Resultate. Das kurze Stück von der Anheftungsstelle bis zur Auftreibung besteht aus zwei in einander geschachtelten, einander eng umschliessenden Cylindern. Der äussere wird als Haut gedeutet, der innere, der sich gerade am Endpol öffnet, als Darm, resp. Oesophagus; er ist am meisten eingeschnürt, soweit der Parasit in der Haut des Wirthes sich befindet. Fraglich bleibt's, ob noch ein äusseres Epithel vorhanden ist. Vielmehr besteht die äusserste Lage anscheinend aus Bindegewebe, darunter eine Ring-, dann eine Längsmuskelschicht. Der Darm mit entsprechend aufgelagerten, resp. umgekehrten Muskellagen und anfangs (in der Holothurienhaut) engem, dann weiterem Lumen mit gefaltetem Epithel. Dieser Darm bricht plötzlich weit ab an der Stelle der kugeligen Erweiterung. Bald hinter derselben wird das Lumen des ebenso gebauten Integumentschlauches von einem lang birnförmigen Blindsack ausgefüllt, der am andern Pol frei nach aussen mündet, sich auf eine Strecke weit zu einem schmalen Mundstück verengend. Der Sack enthält ein eigenthümliches Epithel, fein blättrig geordnet, mit verschmolzenen Zellen und Vacuolen im Plasma. Mit gleichen Gewebsresten ist das Innere ausgefüllt. Es ist der schwächste Punkt der ganzen glänzenden Darstellung, dass dieser grosse Sack ohne alle Deutung bleiben musste. Voigt nimmt ihn als Hinterende; mir würde es ebenso wahrscheinlich sein, dass er den Oesphagus und

Magen darstellt. Dann hätte sich der Schmarotzer mit dem Hinterende festgesaugt; und die Zellverschmelzungen des Magens wären als Verdauungszustände zu deuten. Dem widerspricht aber die Wimperauskleidung des Mündungsstückes, denn die Richtung der Cilien geht nach der Oeffnung hin, so dass es sich bloss um einen Ausfuhrweg handeln kann.

Somit wäre allerdings das festgesaugte Ende als Mund zu deuten, vorausgesetzt, dass wirklich das eine Exemplar keine Missdeutungen veranlasst hat. Das interessanteste Stück bleibt endlich die kuglige Auftreibung und das Stückchen dahinter, soweit es vom Endblindsack frei bleibt. Seitlich vorn wurde eine Oeffnung entdeckt, durch einen kräftigen Sphincter vollkommen geschlossen. Hinten aber weicht das Integument auseinander, so dass ein Spaltraum entsteht, der mit einschichtigem Epithel ausgekleidet ist, d. h. es handelt sich um eine Mantelbildung. Der Mantelkragen beginnt ein Stückchen hinter dem Kugelende und umfasst die ganze Kugel, sie völlig einhüllend und auch vor rings angewachsen bis auf jene kleine Oeffnung; man müsste die Parallele etwa bei einer Lungenschnecke, am besten einer nackten suchen (der engen Oeffnung halber), bei welcher das Mantelschild rings um den Körper herumreicht. (Natürlich soll damit keine Verwandtschaft gemeint sein.) In dem Spalt-, bezw. Mantelraum mündet zunächst eine kleine Tasche, die ganz unerklärt bleibt. Ein Stückchen davor liegt der Genitalporus, der zuerst in einen weiten, nach hinten gerichteten Theil führt (V. nennt ihn Uterus, man könnte ebensogut Vagina oder Atrium sagen.) Er verengt sich dann und biegt sich nach vorn um in die Kugel hinein. Die Verengerung trägt eine gestielte Blase mit Spermatosomen. Das umgebogene Ende löst sich in eine Anzahl von Eischläuchen auf (wie ein Insectenovarium), und je weiter gegen ihre vorderen Blindenden, desto entwickelter werden die Eier, und es entsteht eben dadurch die kuglige Auftreibung. Sie ist ganz mit ungetheilten und zwei- oder viertheiligen Dottern erfüllt, welche bei ihrem Schwellen das innere Integument bereits zum Bersten gebracht haben und losgelöst zu mehreren in einer isolirten Hautkapsel stecken. Auch das äussere oder Mantelintegu-

ment, das allein noch die Kugel zusammenhält, ist fast bis zur Unkenntlichkeit verdünnt. — In der kleinen gestielten Blase, die von gleichmässigem Epithel ausgekleidet ist, liegen fertige Spermatozoen, daher sie Voigt als Receptaculum seminis deutet und auf eine vorher gegangene Begattung schliesst. Die Fig. 17 scheint mir umgekehrt die Spermatozoen noch in so regelmässiger Parallelstellung der Köpfe aufzuführen, dass man ebensogut noch an die ursprünglichen Bündel denken könnte, in welchem Falle die Tasche, die ihr Epithel bereits wieder regeneriert hätte, als Hoden angesehen werden müsste.

Soweit die Anatomie des höchst seltsamen Thieres. Was weiter? Voigt hält eine Entleerung der Eier durch die enge Mantelöffnung und eine Regeneration des Epithels für unmöglich und meint, dass die Eier durch Platzen des Leibesschlauches frei werden müssten, und dass dabei stattfindender Gewebsschwund die Spermatosomen frei machen müsste. Abgesehen davon, dass die Eier, wenn noch unbefruchtet, durch ihre Integumenthülle gegen das Eindringen von Spermatosomen verbarrikadiert erscheinen, so dürfte doch der kräftige Sphincter um die freie Mantelöffnung gerade auf eine hohe Erweiterungsfähigkeit deuten; wenn eine Limnaea ihr Athemloch unter Wasser schliesst, so darf man doch daraus nicht folgern, dass sie's nicht wieder an der Oberfläche sehr weit öffnen könnte.

Doch es mag leichter sein zu kritisieren als hier Positives zu bringen; und das kümmerliche Integument der kugligen Auftreibung hat in der That ein auf Regeneration wenig Hoffnung erweckendes Aussehen, mag es Mantelbildung sein oder nicht. Es sind eben schon zu viel räthselhafte Punkte, ein rings um den Körper greifender Mantel, ein plötzlich abgerissner Darm und der merkwürdige Endschlauch, als dass es lohnte, sich vor der Auffindung neuen Materiales auf weitere Erörterungen einzulassen. Der Parasitismus hat aber dass schlauchförmige Wesen geschaffen, das eine Schnecke sein mag so gut wie der Schlauch der Entoconcha. Aber die Systematik, die Voigt einführt, halte ich für nicht ganz glücklich. Es war vielleicht schon etwas gewagt, die Entoconcha den Opisthobranchiern anzu-

schliessen, wegen der Zwitterhaftigkeit. Die räumliche Trennung des weiblichen und männlichen Geschlechtsdrüse ist ein Charakter, der keinem Hinterkiemer zukommt, daher man vielleicht mit nicht geringerem Recht an die Vorderkiemer anschliessen könnte, bei seltsamen Körperabweichungen auch seltsame Organe erwartend; und die Valvaten sind ja Zwitter. Wenn aber Fischer die Entoconcha den Opisthobranchiern anreiht als besondere Tribus Parasita, so ist doch gegen den Namen schwerlich etwas einzuwenden, weil er schon bei den Insekten vergeben ist. Einem derartigen Adjectivum ist doch einfach in Gedanken ein „Opisthobranchia“ vorzusetzen, wie Fischer die Eintheilung in Aglossa und Glossophora bei verschiedenen Schneckengruppen gewiss mit vollem Recht anwendet. Es verwirrt aber wohl leicht, wenn Voigt jenes „Parasita“ in „Cochlosolenia“ abändern und andererseits den Entocolox in die Ordnung der Prosobranchier als Unterordnung „Cochlosyringia“ einschieben will. Zum mindesten wäre es bequemer, den letzteren Namen für die Entoconchen anzuwenden, da Baur die Bezeichnung Entoconcha auf die schneckenhafte Larve beschränkte und den ganzen Schlauch „Helicosyrinx“ nannte.

Der Parasitismus zeitigte hier eine Convergenz zweier Thiere, höchstens zweier Familien, allerdings sehr heterogener, aber immerhin doch blos zweier. Von weittragenderem Interesse, weil eine reiche Thiergruppe umfassend, sind die Erfolge, welche die neueren und neuesten Untersuchungen der Pteropoden gehabt haben. Boas, an die alte Auffassung Blainville's anknüpfend, gab in seinen Spolia atlantica den Anstoss zu einer verwandten neuen oder doch neuerdings durchgedrungenen Auffassung; Pelseneer, der die Flossenfüsser der Challengerexpedition zu bearbeiten übernahm und damit ein äusserst umfangreiches Material in die Hände bekam, das er privatim noch vervollständigen konnte, führte die Idee, wie mir scheint, mit völlig überzeugender Beweiskraft durch. Seine Berichte, von einfachen, aber klaren Zeichnungen begleitet, sind jüngst in der epochemachenden Sammlung von Monographien, welche die britische Regierung bekanntermassen über jene gross-

artigste marine Exploration veröffentlicht, erschienen. Welches ist die Idee? welches ist ihre Bedeutung für die Conchyliologie?

Die frühere Anschauung, die im Laufe dieses Jahrhunderts sich allmählich herausbildete, betrachtete die Pteropoden als einen der ältesten, wo nicht als den allerältesten Weichthierstamm; und sie discutierte die Frage, ob sie zu anderen Molluskenklassen, in erster Linie zu dem entwickeltesten Zweig derselben, den Cephalopoden in genetischer Beziehung ständen. Die neuere lässt umgekehrt gar keinen Silurpteropoden gelten, sie lässt die ganze Klasse vielmehr als eine junge Schöpfung, die wahrscheinlich nicht über das Tertiär zurückreicht, aus den Hinterkiemern hervorgehen, sie lässt dabei aber nicht einmal die Einheit der Pteropodengruppe bestehen, sondern zerlegt sie in zwei vollständige Zweige, die von verschiedenen, wenn auch benachbarten Wurzeln aus durch Anpassung an die schwimmende Lebensweise einander sich immer mehr zuneigen. Nehmen wir eine gewisse Aehnlichkeit zwischen Pteropoden und Heteropoden dazu, ebenfalls durch die Uebereinstimmung der Lebensweise bedingt, und ebenfalls mehr als einmal bis in die neueste Zeit dem Systematiker verhängnissvoll geworden, dann haben wir eine ganze Summe von Convergenzen, die vermuthlich alle auf gemeinsamer Basis beruhen: die zwischen Pteropoden und Cephalopoden, — die zwischen alten Schalen aus der Silurzeit und modernen Pteropodenschalen, — die zwischen Pteropoden und Heteropoden, — und endlich die zwischen den beiden Pteropodenzweigen selbst. Man könnte noch die zwischen den verschiedenen Cephalopodenklassen oder zwischen diesen und den Dentalien, an die man sie anzuschliessen gesucht hat, hinzunehmen. Es verlohnt sich wohl, in dieses Labyrinth ein wenig, d. h. so weit die Irrgänge klargelegt sind, einzutreten.

Ihering griff in seinen allgemeinen Speculationen über das Nervensystem auf den bereits von besten Autoritäten, Leuckart u. a., geltend gemachten Vergleich zwischen Cephalopoden und Pteropoden zurück, wobei die Cephaloconen der letzteren, die bei Pneumonoderma selbst Saugnäpfe tragen, den Armen der ersteren an die Seite gestellt wurden, beide Gruppen als Kopfanhänge. Es lässt sich

nicht leugnen, dass einige weitere Anhaltspunkte für die Parallele sich finden lassen, die Bauchständigkeit des Afters, die bilateralsymmetrische Anlage vieler Flossenfüsser, die Flossen selbst, die man sich leicht zum Trichter verwachsen denken kann, dazu die lebhafte Färbung mancher dieser pelagischen Geschöpfe, die an den wunderbaren Farbenwechsel der Tintenfische, den höchsten mimischen Ausdruck im Thierreiche überhaupt, einigermassen erinnert. Aber der Vergleich, der früher bei unvollkommnerer Kenntniss Berechtigung hatte, hinkt doch bei näherem Zusehen auf allen Seiten. Die Symmetrie der Flossenfüsser ist nur eine scheinbare, durch die Technik des Schwimmens geforderte, sie erstreckt sich nicht auf Herz und Niere und fehlt den ursprünglichen Formen; bei den Tintenfischen ist sie so vollkommen, dass sie höchstens an den Geschlechtsendwegen oder der bald rechts, bald links an verschiedenen Armen auftretenden Hectocotylie durchbrochen erscheint, so vollkommen, dass eine wirkliche Abweichung vom Gleichmass, wie bei den aufgewundenen Turriliten u. a., auch den Untergang einer solchen Entwickelungsreihe unvermeidlich in sich zu schliessen scheint. Die Unbequemlichkeit, dass die Pteropoden Zwitter sind, die Cephalopoden dioecisch pflegt man durch den Hinweis auf die Valvaten unter den Vorderkiemern zu entkräften. Den Flossenfüssern fehlen aber die Augen beinahe, bei den Kopffüssern sind sie die gewaltigsten, die wir kennen; und da in den übrigen Sinnen kein Ausgleich zu Gunsten der ersteren wahrnehmbar ist, so ergiebt sich schon daraus eine so ungeheuer grosse Kluft in der gesammten Oeconomie des Leibes, eine so principielle Verschiedenheit, dass man von jener Homologisirung wieder zurückgekommen ist. Grobben's Idee aber, die Arme der Tintenfische auf die beiden schildartigen Fühler der Dentalien mit ihrem Captaculenbesatz zurückzuführen, eine Idee, deren Berechtigung von Ihering anerkannt wurde, ist doch wieder nur ein Versuch, uralte Molluskengruppen zu einander in Beziehung zu setzen. Plate hat ihm in seiner Bearbeitung der Scaphopoden, die allerdings noch immer erst in der vorl. Mittheilung vorliegt, gründlich widersprochen. Man kann hier wohl kaum von einer eigentlichen Convergenz zwischen

Tintenfischen und Grabfüssern reden, im Gegentheil ist die Aehnlichkeit eine ausserordentlich versteckte. Aber ich kann nicht leugnen, dass Grobben's Anschauungen gerade in Bezug auf die beiden fühlerartigen Gebilde der Elefantenzähne, die mit den Captaculis besetzt sind, für mich sehr viel bestechendes hat, nur mit der Abänderung, dass man bloss die zweikiemigen Tintenfische heranzieht, dass man unter ihnen die Octopoden als abgeleitete, die Decapoden aber als ursprüngliche Formen betrachtet. Dann würden die zwei langen, lassoartigen, in besondere Scheiden zurückziehbaren Fangarme ein Paar solche Fühler darstellen und als solche in der That den beiden Trägern der Captacula bei den Dentalien, dem so verbreiteten Haupttentakelpaare der Schnecken und den in ihrer Abtheilung noch immer räthselhaften, wenn auch in der Funktion als Nahrungszuleiter und Nebenkiemen aufgeklärten Mundanhängen der Muscheln entsprechen. Es fehlt allerdings der Nachweis besonderer cerebraler Nervenwurzeln für jene Lassos, die vielmehr zunächst mit den übrigen Armen von der vorderen Partie der Fussganglien innervirt zu werden scheinen, womit ich der Auffassung beitrete, welche in den Armen der Cephalopoden die Homologa des vorderen Fussabschnittes der Schnecken (Protopodium), und nicht Kopfanhänge erblickt. Dann stellt der Trichter die verwachsenen Mittelfusslappen (Paropodien) dar, und ein rudimentäres medianes Metapodium findet sich bei einzelnen Loliginen als Verrillsches Organ.

Freilich ist damit eine vollständige Trennung der Dibranchiaten und der Vierkiemer oder Nautiliden ausgesprochen. Denn beim Nautilus ist die Stellung und Innervirung der zahlreichen, so ganz abweichend gebauten Arme eine solche, dass man ihre Centra gar nicht als besondere Pedalganglien vom Hirn trennen kann, sondern vielmehr an den gleichmässig fortlaufenden Zellen-Faser-Schlundring der Chitonen und Fissurellen erinnert wird, noch ohne Differenzirung zu einzelnen Nervenknoten. Und wahrhaftig, eine Spirula oder ein Belemnit, um Zweikiemer mit Kammerschalen zu nennen, und ein Nautilus sind so verschieden, als die Mollusken, die sich einer freieren Be-

weglichkeit erfreuen, nur sein mögen. Gemeinsam ist beiden die Trennung des Körpers in Kopf und Rumpf, gemeinsam die Ausbildung der Fresswerkzeuge zu Schnabel und Radula (Merkmale, deren Neigung zu Convergenz oben bei den Testacelliden erörtert wurde), und die Zuhilfenahme secundärer vom Genitalstrang unabhängiger Drüsen zur Eihüllenbildung (Nidamentaldrüsen) beim Weibchen. Alles Uebrige, wenn man etwa von einer starken Musculatur oder einem gut entwickelten Gefässsystem, das sich vermuthlich beim Nautilus als einem energischen Geschöpf nachweisen lassen wird, absieht, scheint nur verschieden; das allbekannte Auge, die Fühler, der Schlundring, der nur eingerollte, aber nicht zu einer Röhre geschlossne Trichter, die Art des Mantelrings, in der Wohnkammer fest anzuwachsen, die nicht nur verdoppelten, sondern auch in der ganzen Länge freien Kiemen, deren Arterien besonderer pulsirender Erweiterungen (Kiemenherzen) entbehren, das männliche Begattungsorgan, denn man wird doch wohl die aus vier Labialtentakeln gebildete Spadix mit einem hectocotylisirten Dibranchiatenarm schwerlich in nähere Beziehung setzen dürfen, als mit dem zum Penis umgewandelten rechten Fühler des Paludinenmännchens. Endlich die vollkommen verschiedene Orientirung der Schale, die bei Spirula und Belosepia etwa die normale Rückwärtskrümmung des Schneckenhauses zeigt, während Nautilus umgekehrt sein Hinterende, den Sipho, nach vorn über den Kopf einrollt, denn der Trichter liegt an der convexen Seite. Somit würde kein Zoolog, der auf die Untersuchung der Lebenden beschränkt wäre, anstehen, Di- und Tetrabranchiaten als ganz verschiedene Klassen von Weichthieren zu betrachten, wenn nicht die grosse Menge der untergegangenen Ammoniten die Entscheidung bis jetzt unmöglich machte, ob man sie nach der Schalenähnlichkeit den Nautiliden, oder, wozu jetzt namentlich nach der Beschaffenheit der Anfangskammer, auf die ich zurückzukommen habe, die meisten neigen, den Dibranchiaten einzuordnen habe, wenn man nicht die Lösung dadurch vereinfachen will, dass man die Ammoniten zunächst als eine besondere dritte Klasse vollständig aus der Erörterung verweist. In beiden letzten Fällen aber würde die Aehn-

6*

lichkeit der Ammoniten- und Nautilidenschale auf nichts hinauslaufen, als auf eine höchst überraschende Convergenz, eine Convergenz, die ungleich auffallender ist, als die Aehnlichkeit zwischen Dibranchiaten und Pteropoden[1]).

Letztere sind kürzlich von Kalide (Zeitschrift f. wiss. Zool. 1888) und vor einigen Jahren von Nicolaus Wagner (die Wirbellosen des Weissen Meeres) wiederum in älterer Weise den Heteropoden an die Seite gestellt worden. Ja Kalide hat versucht nachzuweisen, dass die Flossenmusculatur bei beiden Ordnungen als erweiterte, über das Niveau der Sohle hervorgesprosste Elemente des Spindelmuskels zu deuten seien. Seine Figuren vermögen mich nicht ganz von letzterer Behauptung zu überzeugen, wie denn der Begriff eines Columellaris als eines von Anfang gesonderten Muskels überhaupt etwas problematisches hat. Vielmehr erscheint er sogut wie jene Flossen als eine locale Verstärkung der für die besondere Funktion geeignetsten Bündel des aus vielen Faserrichtungen gewebten Hautmuskelschlauches. Wie Roux die Fasern in der Delphinflosse rein auf ein technisches Princip zurückführen konnte, so scheint mir fast das gleiche auf die Flossen der pelagischen Schwimmschnecken angewendet werden zu müssen, wenn es sich auch in dem einen Falle um bindegewebige, im anderen um musculöse Theile handelt. Nimmt man aber dazu, dass Pelseneer nicht einmal die Flossen der beiden Pteropodengruppen, der Gymnosomen und der Thecosomen, für völlig homologe Dinge hält, dann sinkt die Homologie mit der Heteropodenflosse selbstverständlich zur reinen Convergenz herab. Beide Thierformen, die Kiel- und Flossenfüsser, verdanken ihre Aehnlichkeit lediglich der gemeinsamen Anpassung an das pelagische Leben, jene von den Proso-, diese von den Opisthobranchiern aus. Und für die Heteropoden bleibt Grobben's Ansicht, welche die ältere Auffassung Leuckart's von dem Saugnapfe der Kielfüsser als dem Homologon der vorderen Kriechsohle bei den Rostellarien und Strombiden, schlechtweg den Alaten, wieder zur Geltung bringt, zu Recht bestehen, so zwar,

1) Das Referat über Steinmann's treffliche Arbeit, die inzwischen erschien und die in der Argonautenschale einen Ammoniten erblickt, s. u.

dass die Flosse bei Oxygurus ganz vor dem grossen Saugnapf liegt, dass dieser kleiner werdend auf die Flosse selbst rückt in der Reihenfolge Atlanta, Carinaria, Pterotrachea, Firoloides. Bei Firoloides liegt er in der Mitte des Vorderrandes, bei Pterotrachea wird er zu einem secundären Geschlechtscharakter des Männchens, der beim Weibchen nur noch selten auftritt.

Auf dem gleichen Boden steht nun auch Pelseneer, der die Pteropoden von den Opisthobranchien, speciell von den Tecti-, oder wie man mit Iherings besserem Sprachgefühl sagt, von den Steganobranchien ableitet. Die Nudi- oder Gymnobranchien bleiben ganz ausser dem Spiel, da die Entwickelung ihres Darmes und Geschlechtsapparates sie ausschliesst. Die gemeinsamen Merkmale zwischen Pteropoden und Steganobranchien sind hauptsächlich folgende:

1. Durch die Leibeshöhle geht eine Art von Diaphragma, welches einen vorderen Raum mit der Buccalmasse, dem Schlundringe und den Copulationsorganen abschliesst.

2. Die Speicheldrüsen sind vorhanden, aber auf sehr primitiver Stufe, so dass sich noch kein Ausführgang von dem Secretgewebe abgesetzt hat.

3. Die Thecosomen und die Larven der Gymnosomen haben Kauplatten im Magen; den erwachsenen Gymnosomen fehlen sie, so gut wie unter den Steganobranchien der eigenthümlichen Gattung Doridium, in beiden Fällen wahrscheinlich in Folge der Fleischnahrung.

4. Die Leber zeigt die gleiche Lagerung, und zwar genauer schliessen sich die Gymnosmen an Gastropteron, die Thecosomen an Bulla an.

5. Beide Ordnungen umfassen nur Zwitterthiere mit ungetheiltem Geschlechtsgang. Die Samenrinne ist bei den Flossenfüssern ebenso ausgebildet, wie bei Bulla und Aplysia.

6. Zwischen den Pedalganglien wechseln zwei Commissuren herüber.

Soweit die Theco- und Gymnosomen gemeinsam betrachtet. Boas wollte die beiden Gruppen so scharf trennen, dass er ihren Flossen die Homologie absprach. Pelseneer meint umgekehrt, dass ihre Flossen in demselben Sinne mit einander übereinstimmen, wie bei den beiden Gruppen

der Steganobranchier, die hier in Betracht kommen, den Cephalaspideen und Anaspideen (die Pleurobranchaeen oder Notaspideen sind nicht heranzuziehen).

Bei den ersteren, welchen die Fühler zu einem Kopf- bez. Grabschild verwachsen sind, haben die Bullen (Acera, Gastropteron) die Flossen oder Parapodien unmittelbar mit der Kriechsohle zusammenhängend, bei den Anaspideen mit freien Fühlern (Aplysien) sind sie etwas abgesetzt. Den Bulliden entsprechen die Thecosomen in ihren Flossen ohne weiteres, an die Apysien schliessen sich die Gymnosomen in der Weise an, dass die Trennung zwischen Kriechsohle und Parapodien noch viel weiter gegangen ist. Auch die Embryologie bestätigt nach Fol die Herleitung der Flossen aus seitlichen Fusstheilen.

Im einzelnen lassen sich die descendenztheoretischen Beziehungen sehr genau begründen.

Unter den Thecosomen ist Cavolinia (Hyalea) mit ihrer symmetrisch zackigen Schale am meisten umgestaltet, die spiralige, gedeckelte Limacina bildet den Ausgangspunkt. Actaeon mit seinem Deckel stellt unter den Cephalaspideen das Pendant vor; freilich ist bei ihm die Schale rechts und der Deckel links gewunden, während sich Limacina umgekehrt verhält, trotz gleichmässigem inneren Bau. Der Mantel der Bullen hat einen rechten Lappen, ebenso der von Limacina. Die Zahnformel stimmt gerade so überein wie die Speicheldrüsen. Die vier Kauplatten der Thecosomen finden sich unter den Bullen wenigstens bei Runcina wieder. Die Leber hat bei beiden zwei Gänge, die Analdrüse liegt bei beiden symmetrisch zum Osphradium, auf den After bezogen, die Genitalien haben die vesicula seminalis, die Hirnganglien sind bei beiden unter den Schlund geschoben, so dass die Pleuralganglien mehr oder weniger mit ihnen verschmelzen; die stomatogastrischen Nerven sind bei beiden gleich angeordnet, so dass sie einen vorderen und einen hinteren Ring bilden zwischen den Hornplatten des Magens.

Als den primitivsten gymnosomen Pteropoden nahm Wagner (l. c.) die Clione (= Clio borealis). Pelseneer betrachtet als solche vielmehr die Pneumonodermen, speziell

Dexiobranchaea. Von ihnen ausgehend, findet man allerdings eine weitgehende Uebereinstimmung mit den Aplysien (trotz der Volumdifferenz). Die meisten Steganobranchien haben einen Rüssel von acrembolischem Typus, d. h. eine Ausstülpung des Oesophagus; ähnlich die Gymnosomen. Beide Gruppen haben zwei Paar Tentakeln, ein Paar Kopf- und ein Paar Nackenfühler, bei welch letzteren der Geruchsnerv im Innern, der Sehnerv an der Basis endet. Für die Ableitung der Flossen und des dazwischen gelegenen ziemlich freien Fussrestes, der vom Walfischaas bekannt genug ist, zieht Pelseneer mit vielem Geschick den merkwürdigen Notarchus heran, bei dem die Kriechsohle nur vorn mit dem Körper verwachsen ist, hinten aber ihn noch an Länge überragt, unter Entwickelung mächtiger, oben über dem Thiere, das nun in einen Sack gehüllt ist, verschmelzender Parapodien. Denkt man sich dieselben wieder getrennt und sie wie die Sohle in der Länge beträchtlich reducirt, so kommt man ohne Weiteres auf die Clio.

Die Radulabewaffnung stimmt bei Gymnosomen und Aplysien überein, bei beiden nehmen auch die Lateralzähne im Alter zu. Etwas besonderes aber stellen, von den paarigen Kiefern abgesehen, die Hakensäcke der ersteren dar; und doch lassen sich diese auffälligen ausstülpbaren Werkzeuge, angedeutet wenigstens, auch bei den Steganobranchiern wiederfinden. Man muss dann die einfache Bildung bei Dexiobranchiaea zu den Haken an der Pharynxdecke bei Notarchus, Dolabella u. a. in Parallele stellen. — Die rechtsseitige Kieme der meisten Pneumonodermen ist eine ebenso einfach gefaltete Lamelle wie bei den Aplysien, die hinteren Kiemen von Pneumonoderma, Spongiobranchaea, Clionopsis und Notobranchaea sind Neuerwerbungen. — Geschlechts- und Copulationsorgane stimmen vollkommen; namentlich beweisend aber scheint mir das Nervensystem zu sein, denn die Cerebralganglien liegen hier bei beiden, im Gegensatz zu den Thecosomen, über dem Schlunde, einander genähert; die Pleuralganglien dagegen lagern nahe den Pedalganglien. Die beiden Connectivpaare sind jederseits ziemlich von gleicher Länge. Eine zarte und lange suboesophageale Cerebralcommissur (Ihering's Subcerebralcommissur) kommt beiden zu; die Visceral-

ganglien sind bei beiden asymmetrisch, das rechte grössere entsendet drei Nerven, zwei viscerale und einen pallialen, das linke nur den letzteren. So ist der Schlundring von Spongiobranchaea geradezu mit dem von Dolabella und Notarchus identisch.

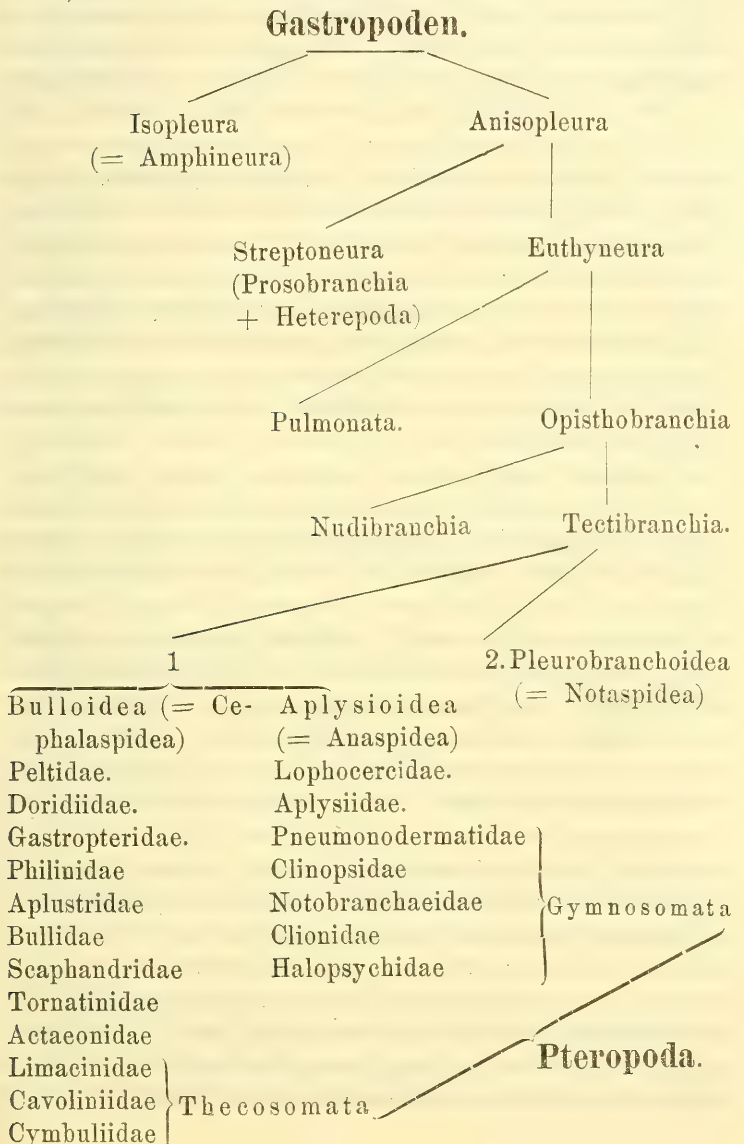
Damit stellen sich die Gymnosomen und die Aplysien als enge Verwandte dar, die letzteren aber hängen wiederum noch enger mit den Bullen zusammen.

Die Ableitung der Thecosomen von den Bullen erheischt noch ein paar Worte. Die letzteren sind rechts, die primitivsten Schalen-Pteropoden aber, die Limacinen, sind links gewunden. Das soll nichts ausmachen, da ähnliche Fälle auch sonst vorkommen. Die stärkste Heterostrophie haben die Pyramidellen, von der Ampullariengruppe Lanistes aber hat Bouvier erst kürzlich gezeigt, dass der Eingeweidesack im umgekehrten Sinne aufgewunden ist als die Schale. Mir scheint die Erklärung doch nicht so einfach, zum mindesten ist eine Berufung auf fremde, in ihren Ursachen noch unverständliche Beispiele keine Erklärung. Sollte man nicht an Planorbis denken, der früher für rechts gewunden galt, bis man am Bau des Thieres erkannte, dass die scheibenförmige nur wenig vertiefte Schale gleichfalls als linksgewunden zu deuten sei! Mit anderen Worten: man hätte sich vorzustellen, dass eine thurmförmige oder rundliche Schale aus irgend welcher Ursache sich zunächst zur Scheibenform abflacht und dann über diese hinaus in die umgekehrte Aufwindung gewissermassen hinüberpendelt. Bei Limacina wäre die Erklärung nicht schwer zu finden. Die Abflachung zur Scheibenform würde auf das statische Moment des Schwimmens zurückzuführen sein; freilich wäre es nicht ganz leicht einzusehen, warum nicht dasselbe Moment die Schale verhindert hätte, über die Symmetrie-Ebene nach der anderen Seite hinauszuwachsen.

Da die Limacinen, so gut wie die Cymbulienlarven einen Deckel besitzen, so hätte man an den alten Steganobranchier Actaeon, der gleichfalls gedeckelt ist, anzuknüpfen. Bulla, auf welche die Anatomie verweist, ist ungedeckelt, erscheint auch erst in der Kreide! Pelseneer meint daher, die Thecosomen seien von einer Mittelform zwischen Actaeon

und Bulla, z. B. Globiconcha und Hydatina, herzuleiten. Auf jeden Fall aber sind sie erst in der Tertiärzeit entstanden, höchstens reichen sie bis in die Kreide zurück.

Der Gastropodenstammbaum, wie er auf die Pteropoden führt, fällt dann folgendermassen aus.



Der behaupteten, späten Entstehung der Pteropoden stehen jene paläozoischen Schalen entgegen, welche allgemein unter die Flossenfüsser gerechnet werden. Interessant ist es, in welcher Weise Pelseneer sich ihrer entledigt. Zunächst fällt ja der grosse Sprung in die Augen, dass die Flossenfüsser, wie die Vulcane, dem ganzen mesozoischen Zeitalter fehlen. Die Reste in Jura und Kreide gelten auch den Palaeontologen für zweifelhaft. Zittel spricht sich auch über die palaeozoischen sehr reserviert aus (Handbuch I. 2. S. 311). „Bemerkenswerther Weise spielen gewisse erloschene Pteropodengattungen (Conularia, Hyolithes, Tentaculites) schon in cambrischen, silurischen und devonischen Ablagerungen eine wichtige Rolle, doch weichen dieselben durch grössere Dimensionen und andere eigenthümliche Merkmale, wie die gelegentliche Entwickelung innerlicher Scheidewände und eines Deckels, so weit von allen recenten Pteropoden ab, dass sie den letzteren morphologisch fast ebenso unvermittelt gegenüberstehen, wie durch ihre zeitliche Verbreitung.“

Zunächst führt Pelseneer dieselben Gründe in's Feld. Hyolithes ist dreikantig, mit einem Deckel. Dieser hätte nichts Auffälliges, im Hinblick auf Limacina und Actaeon, wenn nicht seine Sculptur der eines jeden Gastropodendeckels widerstritte; die Symmetrie seiner Zeichnung kommt bei Schnecken nicht vor. P. erinnert daher an Calceola, die ja auch von den Mollusken zu den Korallen abgeschwenkt ist. Bei Creseis und Styliola aus der Primärzeit, deren Umfang schon im Vergleich mit den recenten Vertretern zu gross ist, war die Schale oft fein längsgestreift, was jetzt nie vorkommt. Die vierkantigen Conularien mit ihrer verengerten Mündung, die ja im Vergleich zu den modernen Pteropoden geradezu colossal werden, wenn sie 20 Ctm. Schalenlänge erreichen, haben das eigenthümliche systematische Schicksal gehabt, dass sie von zwei Nichtzoologen, d'Archiac und Verneuil, den Flossenfüssern eingereiht und von da an von Zoo- und Palaeontologen in dieser Stellung belassen worden sind. Die Tentaculitenschale, die wohl am meisten pteropodenhaft ist, muss doch ausgeschieden werden; denn sie hat eine verdickte Spitze, wäh-

rend umgekehrt die modernen Creseis- und Cleodoraschälchen mit einer kugligen oder blasigen Erweiterung (der Embryonalschale) beginnen und daran erst das langkonische, gestreckte Gehäuse ansetzen.

Soweit Pelseneer; der sich mit der Negierung des Pteropodencharakters jener alten Formen begnügt, ohne den Versuch, sie irgendwo unterzubringen. Er würde wahrscheinlich ganz aus der Conchyliologie herauszutreten haben.

Jene Embryonalschale der Creseis und Cleodora scheint mir aber noch eines Wortes werth. Wenn nicht Pelseneer eben das Band zwischen Pteropoden und Cephalopoden gründlich zerschnitten hätte, würde man versucht sein können, gerade aus diesem kugligen Gehäuseanfang die Zugehörigkeit abzuleiten, und zwar ganz speziell zu den Dibranchiaten, denn eben diese Anfangskammer ist es ja, welche Spirula mit Belemnites zusammenhält und neuerdings auch dazu gebraucht wird, die Ammoniten von Nautilus wegzuziehen und den Zweikiemern zu nähern.

Aber man kann derselben Embryonalschale noch eine allgemeinere Bedeutung geben. Bei dem Bestreben, aus der Summe der Conchylien ein Urmollusk zu abstrahieren, wird man sich in sehr weiten und allgemeinen Grenzen bewegen müssen. Meiner Meinung nach hat man an Plattwürmer (oder Zwischenformen zwischen diesen und den Anneliden) zu denken, die in der Brandung, der grössten Sauerstoffquelle des Meeres und infolge dessen der anregendsten Zone des Lebens, sich ansaugten und eine Rückenverdickung, einen Mantel, eine Schale erhielten, eben als Schutz gegen die Bewegung der Wellen. Das Princip, den angesaugten Körper immer mehr und mehr unter diese Schale zu bergen, führte von Anfang an zu den verschiedenen Weichthiertypen. Durch seitliches Zusammenbeugen der ursprünglich flachen, dann seitlich verbreiterten Schale brach diese schliesslich in der Mitte durch, und es entstanden die M u s c h e l n; durch Zusammenbiegen in der Längsrichtung kam die Gliederung der Chitonen zu stande; wahrscheinlich auf dieselbe Ursache, aber bereits mit dem geschlechtlich gesteigerten Hang zur Copula, ist der Deckel der Schnecken zurückzu-

führen. Was die Muscheln anlangt, kann ich mich also nicht Sharp's kürzlich begründeter Ansicht anschliessen, der dieselben für degenerierte Schnecken hält (s. Annals and Magazine of nat. hist. 6 Ser. Vol. 2. No. 7. 1888). Kopf und Radula brauchen sie noch keineswegs gehabt zu haben, da kein Anzeichen dafür besteht. Der Verlust der unbedeutenden Embryonalaugen involviert doch noch keineswegs einen derartig starken Rückschritt. Wie man aber die Schliessmuskeln der Muscheln mit dem Columellaris der Schnecken homologisieren will, ausser aus der allgemeinen Hautmusculatur der Plattwürmer heraus, bleibt mir zunächst unverständlich. Der Schalenschluss der Muscheln verlegte aber ihr Wohngebiet mehr vom Felsenstrand in den Sand, wenn sie nicht anwuchsen oder sich durch den Byssus festhielten. Letzteres ermöglichte gleichzeitig die Umbildung der Saugsohle (Nucula, Trigonia) zum Schwellfuss, der wiederum seinen besten Ankergrund im Sande fand. In einer sehr deutlichen Weise ist jetzt noch das Wechselverhältniss von locker schleimigem Byssus und Schwellfuss bei den Cycladen zu sehen.

Als eine specifische Anpassung an den Sand und die durch Bohren bewirkte Streckung stehen die Dentalien da.

Die ursprünglich flache Schale konnte endlich zu einer stärkeren Wölbung, immer unter der Tendenz besserer Körperbergung hinüberführen, und wir bekommen die Embryonalschale mancher Hinterkiemer und Pteropoden, sowie die Anfangskammer von Spirula, Belemnites und den Ammoniten. Zugleich aber muss hier der Vortheil der Bewegung, zu der das angesaugte Thier überging, mit in's Auge gefasst werden. Die Saugsohle blieb eine solche, doch mit dem wunderbaren Fortschritt zu gleichzeitiger vorderer Verlängerung (durch extensile Muskelfasern) bei den Schnecken, deren Gleitsohle gleichzeitig angesaugt ist und sich vorn verlängert und gleitet. Bei den Tintenfischen scheinen sich von der Saugsohle aus am Vorderrande greifende und sich ansaugende Zipfel gebildet zu haben, die Arme, die ursprünglich nur zum Kriechen dienten. Sie gaben dem Thier von Anfang an durch die Freiheit

und Sicherheit der Bewegung einen grossen Vorsprung, so dass ihm bei gebesserten Ernährungsverhältnissen bald die Embryonalschale zu eng wurde und es sich herauszog, nur durch den Sipho den Zusammenhang wahrend. Für die weitere Richtung des Schalenwachsthums aber scheint die Begabung des primitiven Weichthierwurmvorfahrs mit zwei oder vier Kiemen seitlich gegen den Hinterrand, massgebend gewesen zu sein. Vier Kiemen erforderten bei der Retraction in eine unter der Schale am Hinterende gelegene Kiemenhöhle mehr Platz und zwangen daher den übrigen Theil des Rückenschälchens, über den Kopf überzukippen, daher beim Nautilus der Rest der Kriechsohle, der Trichter, an der convexen Seite liegt. Zwei Kiemen begnügten sich mit kleinerer Höhle, und die Schale rollte sich nach rückwärts auf, wie bei den Zweikiemern, Spirula in erster Linie. Die Ammoniten würden wohl nach diesem Princip vier Kiemen gehabt haben, ohne deshalb mit den Nautiliden identisch gewesen sein zu müssen[1]. — Was bei den Tintenfischen mehr sprungweise sich vollzog, entsprechend dem grossen Unterschied zwischen Sesshaftigkeit und lebhafter Kriechbewegung, erfolgte bei den langsameren Schnecken allmählich, daher das Gehäuse sich mit dem Thier allmählich erweiterte, ohne Kammerbildung.

Für weitere Ableitungen dürften zwei Principien in die Wagschale fallen, das eine der Bewegung, das andere dem Geschlechtsleben entnommen; das Schwimmen nämlich und die Copula. Die letztere bringt die asymmetrische Aufwindung zu Stande, die vom ersteren verhindert oder wieder zurückgebildet wird.

Zunächst die Copula. Es leuchtet ein, dass jene angesaugten Weichthierwürmer oder Helminthoconchen mit Geschlechtsöffnungen auf beiden Seiten sich nicht in der Weise begatten konnten, wie etwa ein Paar Flusskrebse, indem beide Paare von Genitalien an einandergebracht werden. Daher wurde entweder auf die Copula Verzicht

1) Steinmann's Auffassung, welche die Dibranchiaten aus den Ammoniten herleitet, würde freilich diesen Versuch, Kiemen-Zahl und -Volum für die Aufwindungsrichtung in Anspruch zu nehmen, nicht unterstützen.

geleistet und die Befruchtung des ausgestossenen Zeugungsstoffs dem freien Seewasser überlassen (resp. das frei entleerte Sperma wurde vom weiblichen Thier eingesaugt), oder die Thiere legten sich einseitig aneinander, womit die Genitalien der anderen Seite der Verkümmerung und schliesslichem Schwund anheimfielen. Nun braucht man bloss Bütschli's Erklärung der Aufwindung durch einseitige Wachsthumsverzögerung der Mantellinie hinzuzunehmen und die Thatsachen, dass bei Prosobranchiern die Genitalöffnung zumal der weiblichen Thiere zumeist noch in der Mantellinie liegt, bei Pulmonaten aber von ursprünglicherem Typus (Hyalina, Arion) von der vorderen Lage hinter dem rechten Onomatophoren gegen die Athemöffnung hin weiter zurückverlagert ist, heranzuziehen, um in der That das Material für die Genitalanlage der Mantellinie zu entnehmen und dadurch die einseitige Wachsthumsverzögerung und mit dieser die Aufwindung zu erklären. Somit ist das Schneckenhaus gewunden, weil die Thiere zur Begattung vorgeschritten sind. Dieses morphologische Princip scheint mir nur bei den Diotocardiern, jenen ursprünglichen Vorderkiemern, denen die Copulationsorgane noch fehlen, durchbrochen zu sein. Aber gerade dass es die ursprünglichen sind, bei denen wir deshalb noch keine so entwickelten Begattungswerkzeuge vorzufinden hoffen dürfen (man könnte unsere Kurzsichtigkeit hier unter K. E. von Bär's Zielstrebigkeit verbergen wollen), das zeigt, dass sehr wohl bei ihnen die Anfänge, die vielleicht nicht weiter entwickelt worden sind, vorhanden gewesen sein und die Asymmetrie der Schale bewirkt haben können. Wichtig bleibt es, dass bei allen diesen einfachen Vorderkiemern weder die Vorkammer, noch die Niere durchweg unpaar ist, nur die Genitalien sind ausnahmslos einseitig.

Die Einseitigkeit der Genitalien bei den Scaphopoden stimmt mit ihrem sonstigen Charakter, der dafür spricht, dass sie vom Weichthierwurm- oder Helminthoconchenstadium erst einen beträchtlichen Schritt in der Entwicklungsrichtung der Gastropoden thaten, ehe sie ihren besonderen Weg einschlugen.

Die Muscheln ohne Copula und mit zweiseitiger Geni-

talentwickelung sind symmetrisch geblieben, soweit sie nicht durch Seitenlage (Austern, Pandora etc.) oder durch gewaltige Entwickelung unsymmetrischer Schlosszähne (Hippuriten) eine gewisse Unregelmässigkeit erhielten.

Anders die Cephalopoden, und doch auch stimmend. Bei ihnen, deren hohe Nerventhätigkeit auf den Copulationsreiz nicht verzichten konnte, sind die Genitalöffnungen tief in die Mantelhöhle gerückt und haben zur Begattung kaum direkte Beziehungen. Die Copula ist vielmehr in der Hauptsache den Armen, den brauchbaren Werkzeugen und den Trägern der geistigen Vielseitigkeit, übertragen. Damit scheint die ein- oder zweiseitige Ausbildung der Geschlechtswege gleichgiltig, und sie ist in der That bei den Weibchen wechselnd, während sie bei den Männchen nach dem Begattungsarm sich richtet. Denkbar aber bleibt es, dass die meistens einseitige Ausbildung gelegentlich ihr morphologisches Recht geltend macht und namentlich bei beschalten Formen, die durch das Schwimmen weniger leicht corrigirt und zur Symmetrie zurückgeführt werden können, eine asymmetrische Aufwindung des Gehäuses bedingten. Man darf sich in der That fragen, ob nicht die thurmförmig aufgewundenen Schalen untergegangener Gattungen auf diese Ursache zurückzuführen seien. Dann würde das Ueberwiegen der Genitalbildung über das Bewegungsprincip den Untergang veranlasst haben, denn ein Thier mit thurmförmiger Schale von einigem Umfang hat für das Schwimmen zu schief geladen; — ein Kampf der Theile im Organismus, der den Tod der Gattung herbeiführt.

Das Schwimmen scheint für asymmetrische Weichthiere so schwierig, dass nur ganz kleine Formen dasselbe in höherer, freierer Weise zu erlernen befähigt erscheinen; Janthina mit ihrem Floss kann hier nicht in Betracht kommen, sie würde es schwerlich zu eigenen Schwimmbewegungen bringen, schon des Körpervolums wegen darf sie nicht mit den Heteropoden, die von viel kleineren Formen abgeleitet werden zu müssen scheinen, zusammengeworfen werden. Unter den Hinterkiemern sind es nur entweder so gut wie symmetrische Formen (Thetys), die schwimmen können, oder solche, deren aufgewundener Eingeweidesack

gegen die grossen Fussbildungen zurücktritt (Aplysia, Gastropteron), soweit einigermassen umfängliche Geschöpfe in Betracht kommen. Die kleine Anfangskammer bei Tintenfischen deutet darauf hin, dass die Vorfahren sehr kleine Thiere waren; ähnlich die Embryonalkammer der Pteropoden. Bei den Heteropoden ist es entschieden fehlerhaft, die grossen Carinarien und Pterotracheen zum Vergleich mit anderen Mollusken heranzuziehen. Schon der Saugnapf (s. o.) deutet auf einen anderen Weg. Die kleine, ursprünglichere Atlanta hat anfangs ein conisches Gehäuse, und nur die letzten Windungen sind zur flachen Scheibenform aufgerollt, die letzte gar mit dem elegant aufgesetzten Kiel. Der Vortheil, den der leichtere Nahrungserwerb in pelagischem Auftrieb bietet, springt aber sofort in die Augen eben an den grösseren Formen. Die Carinarienschale ist in hohem Masse heterostroph, denn die kleinen Anfangswindungen deuten auf ein Schneckchen mit schiefem Gehäuse (ähnlich Cardioptera mit ihrem minutiösen Schälchen), während dann der letzte, symmetrisch gebaute Umgang sich plötzlich erweitert, so noch die Gunst veränderter Ernährungsbedingungen ad oculos demonstrirend. Diese Form der Heterostrophie findet eine ähnliche Erklärung, wie unter den Lungenschnecken die Parmacellenschale, anfangs ein kleines Vitrinengehäuse, bis dann die Schnecke Krautfresser wurde, einen gewaltig erweiterten Magen und grossen Vorderkörper erhielt und damit die Wachsthumsrichtung des letzten Umgangs so weit ablenkte, dass eine erweiterte flache Spathula entstand. Hier war es die Ernährung allein, bei den Heteropoden der durch die Locomotionsänderung bewirkte Wechsel der Ernährungsbedingungen, wodurch ein Hinauswachsen über das ursprünglich angelegte Mass gesetzt wurde. Aehnlich wohl bei den Cephalopoden.

Vielleicht gelingt es einst, diesen morphologischen Principien, die der Bewegung und dem Geschlechtsleben entnommen sind, wohl nicht ohne mancherlei Abänderung zu allgemeiner Anerkennung zu verhelfen, wie sie natürlich hie und da schon im Einzelnen in der Literatur sich angewendet finden. Mir scheint, dass sie von Anfang an den Molluskentypus, der einer reichen Gruppe von Helmintho-

conchen in der Brandung entsprungen sein mag, beherrschten und in divergente Entwickelungsbahnen drängten, dass sie aber noch jetzt, sobald ein Zweig aus der eingeschlagenen Richtung in eine andere abbiegt, umgehend ihn in einer Weise modeln, welche ihn der in dieser Richtung entwickelten Gruppe ähnlich macht, d. h. zu Convergenzen führt.

Gohlis, den 16. März 1889.

1889. Correspondenzblatt I.

des

Naturwissenschaftlichen Vereines

für die

Provinz Sachsen und Thüringen

in

Halle.

Sitzung am 10. Januar 1889.

Anwesend: 16 Mitglieder.

Vorsitzender: Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang $8^3/_4$ Uhr.

Nach einer herzlichen Begrüssung von Seiten des Vorsitzenden ging man zur Wahl des neuen Vorstandes über. Da Herr Prof. Dr. Kirchner im April Halle verlassen wird, so wurden gewählt: Vorsitzende: Prof. Dr. Freiherr von Fritsch, Prof. Dr. Luedecke; Schriftführer: Privatdocent Dr. Baumert, Gymnasiallehrer Dr. Riehm, Privatdocent Dr. Erdmann; Bibliothekar: Dr. von Schlechtendal; Kassierer: Dr. Teuchert.

Nachdem die Gewählten die Wahl dankend angenommen haben, werden als neue Mitglieder vorgeschlagen: Dr. Mohs, Stadtrath und Grubenbesitzer in Schönebeck, und Dr. E. Höfinghoff, Gymnasiallehrer in Luckau, durch die Herren Prof. v. Fritsch, Prof. Luedecke, Dr. Kaiser und Dr. Scheibe.

Den wissenschaftlichen Theil der Sitzung eröffnet Herr Prof. Dr. Luedecke mit einem kurzen Bericht über die bisherigen Erfolge der Aktiengesellschaft Urania. Die Gebäude (vergl. Protokoll v. 22. Nov. 88) werden in wenigen Wochen vollendet sein. Auch sind bereits 4 Assistenten gewonnen und für die Demonstrationen in Sonderheit unser Mitglied Herr Amberg. Sodann spricht derselbe Redner über den stereographischen Projectionsapparat von Dr. C. Braun, Jesuitenpater in Mariaschein, legt denselben vor und erläutert seine Anwendung.

Das Trigonometer ist ein Apparat, mit Hilfe dessen sich sphärische Dreiecke ohne sphärische Trigonometrie und ohne Logarithmen mit einer Genauigkeit bis auf 5′ sehr schnell auf-

lösen lassen. Derselbe wird von allen Interessenten, also Mathematikern, Astronomen, Geometern und Krystallographen, als ein wesentlicher Fortschritt auf diesem Gebiete freudig begrüsst werden.

Die Krystalle werden bekanntlich umschlossen von ebenen Flächen, welche nach bestimmten Symmetriegesetzen an den Formen der Krystalle vertheilt sind. Sie stehen unter einander in bestimmten Beziehungen der Winkelgrössen, unter welchen die einzelnen Flächen auf einander stossen. Dieselben werden durch sphärische und ebene Trigonometrie mittels der Rechnung gefunden. Die letztere kann in komplizirteren Fällen nur an der Hand einer guten Skizze des betreffenden Krystalls geführt werden. Gewöhnlich entwirft man eine derartige Handzeichnung in einer schiefen oder Parallelprojection, welche jedoch die Winkelverhältnisse nur verzerrt wiedergiebt. Diesen Mangel behebt die stereographische Projection, welche für andere Zwecke schon Hipparch vor ca. 2000 Jahren angewandt haben soll; dieselbe zeichnet sich vor allen anderen ähnlichen Projectionsarten dadurch aus, dass alle Kreise auf der Kugel, welche als Projectionsfläche dient, auf die Zeichnungsebene wieder als Kreise abgebildet werden, und alle Winkel, unter welchen sich die Kreislinien schneiden, auf der Kugel und der Projectionsebene dieselbe Grösse haben. In einer solchen Projection lassen sich also mit Hilfe von Zirkel, Lineal und getheiltem Halbkreis alle ebenen Winkel als solche ausmessen und sie bietet somit ein vorzügliches Mittel zur Controlle der Rechnung. Allein die Hilfsconstructionen, welche nothwendig sind, um die verlangten Grössen zu finden, sind doch immerhin noch recht umständlich. Dieser Fehler wird durch den vom Vortragenden vorgelegten Apparat vermieden. Das Instrument ist erfunden von Dr. C. Braun, S. J., es wird ausgeführt von Alois Kreidl, Prag; es besteht seiner Hauptsache nach aus einer sphärischen Projection, einer halben Kugeloberfläche mit engmaschigem Gradnetz. Ueber dieser Projection liegt in einen transporteurähnlichen Rahmen eingespannt eine zweite der unteren völlig gleiche Projection, welche aber nur die Hälfte des Kreises füllt und auf Pauseleinen in rother Farbe gedruckt ist, sodass durch dieselbe die untere Zeichnung wahrgenommen werden kann. Beide Zeichnungen liegen concentrisch übereinander. Es ist einzusehen, dass bei dieser Anordnung jeder Punkt der Zeichnung sofort in zwei Systemen von Polar-Coordinaten gegeben ist: in Parallelkreisen und Meridianen. Sind beide Systeme um einen bestimmten Winkel, der leicht am Rande abgelesen werden kann, gegeneinander verschoben, so ist ein beliebiger Punkt auf beiden Projectionen durch zwei Polar-Coordinaten bestimmt. Die Auflösung sphärischer Dreiecke kann man aber auf eine Transformation der Coordinaten zurückführen. Alle Dreiecksaufgaben — mit Aus-

nahme der einen, wo alle 3 Winkel gegeben sind, lassen sich mit Hilfe des Apparates leicht finden. Die Operation geht so schnell, dass der Erfinder in 10 Minuten 22 Dreiecke mit einer Genauigkeit bis auf 7′ löste. Bei langsamerem Arbeiten erreicht man eine Genauigkeit von 5′. Die genaue Cernirung des Apparates wurde durch H. D. C. Braun selbst vollzogen, wofür der Vortragende auch an dieser Stelle seinen Dank aussprechen wollte.

Ferner legt Herr Goldfuss den Unterkiefer eines fossilen Rindes, wahrscheinlich Bos primigenius vor, welcher in Anschwemmungen des Unstrutthales am Sulzgraben 3 m unter dem Boden gefunden worden war. Ebendort war auch ein menschliches Skelett gefunden worden, bei welchem sich 2 amphorenartige kleine Urnen, ein Stück von einem Mammutstosszahn, und ein eigentümlicher, gedrehter Broncehalsring befanden, welch' letzterer ebenfalls vorgelegt werden konnte. Schliesslich spricht Herr Dr. Erdmann über seine Untersuchungen der alkalilöslichen Braunkohlen, speciell des Kasseler Brauns.

Am Schluss der Sitzung macht Herr Prof. Luedecke auf zwei von ihm in seiner Arbeit über Datolith nicht erwähnte Vorkommen von diesem Mineral auf Diorit mit Prehnit und Calcit am Rosskopfe bei Freiburg i. Br. und zu Markirch aufmerksam; beide sind unscheinbar und näheres darüber nicht bekannt. Ferner legt derselbe eine Analyse von Axinit vom Radauthale vor (vergl. hier Original S. 92), welche andere Resultate gegeben hat als die von Rammelsberg veröffentlichten; die Borsäure ist nach Bodewigs Methode von Dr. Baumert ausgeführt. Diese letztere Methode ist hier Bd. 61 S. 398 nachzutragen.

Schluss der Sitzung 10¼ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. G. Riehm.

Sitzung vom 17. Januar 1889.

Anw. 14 Mitglieder.

Anfang 8¾ Uhr.

Herr Medicinalrath Overbeck theilte die Ansichten der Herren Plagge und Proskauer betreffs der bakteriologischen Wasseruntersuchung mit, nach einem Referat von Professor Reichardt in Jena (Archiv der Pharmacie, December 88, S. 1078 ff.)

Plagge und Proskauer, die das Berliner Leitungswasser einer eingehenden Untersuchung unterworfen haben, gelangen schliesslich zu folgenden Sätzen: Ein direkter Nachweis von Infectionsstoffen im Wasser ist mit Hilfe der bakteriologischen Untersuchung nur in seltenen Ausnahmefällen zu führen. Die hygienische Bedeutung der bakteriologischen Wasseruntersuchung beruht auf den engen Beziehungen zwischen Bakterien und Infections-

stoffen, die zu gewissen Rückschlüssen auf das Verhalten der einen auf dasjenige der anderen berechtigen. Der zulässige Keimgehalt von 1 ccm Leitungswasser ist auf höchstens 300 festzusetzen. (Zeitschrift für Hygiene II p. 401—488) Archiv der Pharmacie 1888, Bd. 226, p. 408 ff. Plagge und Proskauer verlangen demnach eine bestimmte Grenzzahl für die Zahl der Pilzkolonien.

Privatdocent Dr. Erdmann legt die Broschüre von L. Mann über den „Atomaufbau in den chemischen Verbindungen“ vor. Privatdocent Dr. Baumert bespricht ein Werkchen von Dr. Chr. Jürgensen, prakt. Arzt in Kopenhagen, über die „procentische, chemische Zusammensetzung der Nahrungsmittel des Menschen.“ Nach dem Vorgange von König bedient sich der Verfasser der graphischen Darstellungsmethode. Derartige Tabellen empfehlen sich namentlich da, wo es sich um die Beschaffung möglichst billiger und dabei rationeller Nahrung für Massenspeisung, wie bei Volksküchen, Militärspeiseküchen und ähnlichen Anstalten handelt. — An der sich anschliessenden lebhaften Debatte beteiligen sich besonders die Herren Dr. Schütze, Oberst v. Borries, Privatdocent Dr. Wiener, Postsekretär Kobelius. Alsdann ergreift Professor v. Fritsch das Wort, um einige neue Erwerbungen des mineralogischen Instituts zu besprechen. Siegelbäume (Sigillarien), jene eigenthümlichen Gewächse, welche von einigen Forschern zu den Kryptogamen, von anderen zu verschiedenen Arten der Phanerogamen gerechnet werden, sind von Herrn Bergrath Triebel eingesandt worden. Dieselben stammen aus den tieferen Theilen der Grube Katherine im Wettiner Kohlengebiete. Eine werthvolle Sendung von Herrn Dr. Schmerbitz enthält eine Reihe von Knochenresten der Muschelkalk-Saurier, sowie von Lössschnecken. Unter letzteren befinden sich einige 100 Exemplare von Helix hispida und 80—90 von Succinea oblonga, während Pupa muscorum merkwürdigerweise nur in einem Exemplar vorhanden ist. Im Freyburger Löss ist ausser dem Nashorn namentlich das Pferd vertreten. Ferner besprach der Vortragende die Aufschlüsse im Tagebau der Grube 353 bei Körbisdorf, welche er durch Herrn Bergreferendar Ertel kennen gelernt hatte. Eine durch zahlreiche eckige Muschelkalktrümmer ausgezeichnete diluviale Flussbildung ist dort sichtbar. Dieselbe enthält öfters Knochenreste diluvialer Säugethiere, ferner in feinen Sanden dünnschalige Schnecken, namentlich Limnaeus ovatus. Besonders merkwürdig und sonst im hiesigen Diluvium nicht bekannt sind fussdicke Lagen von Pflanzenresten. Ein grosser Amethyst aus Klosterhäseler gab dem Vortragenden zum Schluss Gelegenheit, die Ausbreitung und Entstehung der tertiären Amethyste in Mitteldeutschland zu besprechen. Herr Postsecretär Kobelius bringt einen Fall von angeblich durch Vaselin veranlasster Anschwellung und Entzün-

dung der Haut zur Kenntnis des Vereins. Fabrikbesitzer Huth nimmt dabei Gelegenheit, vor den als Schmiermittel in den Handel kommenden, gelegentlich aber zu sanitären bezw. kosmetischen Zwecken gemissbrauchten unreinen Vaselinsorten zu warnen. Diese technischen, unreinen Präparate können die den Interessenten wohlbekannte Petroleumkrankheit verursachen. Namentlich ist das Vaselin auf alkalische Reaktion zu prüfen, da die Pharmacopöe eine Verunreinigung des fertigen Produktes mit der zur Reinigung dienenden Lauge nicht vorsieht. Auf Anfrage von Herrn Oberst Borries giebt Herr Huth noch über das Erdölvorkommen von Wriezen bei Celle Auskunft. Das dortige Oel nähert sich in dem Asphaltgehalt dem Pechelbronner Steinöl.

Schluss der Sitzung 10 $^1/_4$ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 24. Januar 1889.

Anw. 20 Mitglieder.

Anfang 8 $^1/_2$ Uhr.

Herr Oberbergrath Dunker macht Mittheilung über die Reisen im Mittelmeer, welche ein Mitglied der alten hallischen Familie Reil im Auftrage des Vizekönigs von Egypten ausführte. Daran knüpfen sich Betrachtungen über die Entstehung des Bosporus und der Dardanellen, den Charakter der Einwohner von Rhodus, die griechischen Befreiungskriege und die orientalische Bevölkerungsfrage. Die vorgelegte von Reil gefertigte Karte des Bosporus giebt zur Discussion Anlass. Prof. v. Fritsch bestätigte, dass der Bosporus und die Dardanellen durch Erosion entstanden und noch jetzt als Ströme brackischen Wassers aufzufassen sind. Prof. Kirchner theilt mit, dass ein auf der Sorghumhirse lebender Schmarotzer von Reil aus Egypten hierher nach Halle gesandt, von Geheimrath Prof. Kühn näher untersucht und nach dem erwähnten Reisenden Ustilago Reiliana benannt worden ist. Sodann erläutert Prof. Kramer den Gang der Verdauung bei den Wiederkäuern an einem präparirten Kuhmagen. Mit Luft straff aufgeblasen, bildet das vielbuchtige Präparat ein vorzügliches Demonstrationsobject für Unterrichtszwecke. Herr Goldfuss legt Conchilien aus Turkistan vor, bespricht das Vorkommen der italischen Helix cingulata, die unter den veränderten Verhältnissen in Südtirol in die Helix colubrina oder die Helix Gobanzi übergeht und stellt Betrachtungen über die im Norden schwächeren, in den heissen Klimaten höchst intensiven Färbungen der Meeresschnecken an. Herr Professor Kramer bespricht ferner ein soeben vollendetes Werk von J. Vosmaer über Spongien und legt einige Sorten des Badeschwammes sowie ein Präparat des so überaus zierlichen Giesskannenschwammes vor, um an diesen Skeletten die Lebensfunktionen der Schwamm-

thiere zu erläutern. Zum Schluss berührt der Vortragende die Versuche zur künstlichen Schwammzucht, die sich nach ihm bislang im Allgemeinen als nicht besonders lohnend erwiesen haben. Jeder der Vorträge rief eine lebhafte Debate hervor.

Schluss der Sitzung $10^1/_4$ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 31. Januar 1889.

Anw. 17 Mitglieder.

Vorsitzender Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang $8^3/_4$ Uhr.

Zu neuen Mitgliedern werden proclamirt die Herren Gymnasiallehrer Dr. Höfinghoff in Luckau und Stadtrath Dr. Mohs in Schönebeck a/E.

Herr Medicinalrath Overbeck legt einige Präparate von selbstgezüchteten Bacteriencolonien vor. Ferner referirt der Vortragende näher über die schon besprochene Arbeit von Plagge und Proskauer über das berliner Leitungswasser.

Aus dem hygienischen Institut zu Berlin. Bericht über die Untersuchung des Berliner Leitungswassers von Dr. Plagge, Assistent am hyg. Institut und B. Proskauer, Präparator am hyg. Institut. (S. 400—488.) Zeitschr. f. Hygiene II.

S. 450. Eine bestimmte Beziehung des Bacteriengehalts zur Temperatur und zur Jahreszeit lässt sich nicht erkennen.

Im Spreewasser war die Zahl von Bacterien speciell in den Wintermonaten erheblich vermehrt.

Das Wasser des Tegeler Sees zeichnete sich von Mitte September bis Mitte März durch einen geringen Keimgehalt aus.

S. 474. Wenngleich die völlige Unschädlichkeit der gewöhnlich im Wasser vorkommenden Bacterien unbedenklich zugegeben werden kann, so kann allen derartigen Deductionen der Vorwurf doch nicht erspart werden, dass sie einen wichtigen Punkt, den eigentlichen Kernpunkt der Frage, gänzlich aus den Augen verlieren, nämlich die engen Beziehungen zwischen Bacterien und Infectionsstoffen.

Nicht an sich, sondern wegen ihrer nahen Verwandtschaft mit den Infectionsstoffen verdienen die Bacterien das hygienische Interesse.

Speciell für die hygienische Wasseruntersuchung ist also die bacteriologische Methode deshalb von ganz unschätzbarem Werthe, weil sie allein uns, wenn auch in der Regel nicht die Infectionsstoffe selbst, so doch Dinge erschliesst, welche ihrer Natur nach den Infectionsstoffen ausserordentlich nahe stehen und daher wichtige Rückschlüsse auf dieselben erlauben.

S. 487. Der zulässige Keimgehalt ist nach den bisherigen Erfahrungen auf höchstens 300 pro 1 ccm im Leitungswasser festzusetzen.

Dr. Erdmann bespricht im Anschluss daran cursorisch die sonstigen neueren Arbeiten über Wasseruntersuchungen. (Vgl. Bd. 61, Seite 654.) Unter Anderem bemerkt der Vortragende, dass die Ansichten der Fachleute über die Frage, ob der Genuss von Trinkwasser überhaupt Infektionskrankheiten zu erzeugen im Stande sei, bis heute auseinandergehen.[1] Selbst wenn man diese Frage bejaht, ist aber die weitere Frage, ob ein einfaches Zählen der aus einem Trinkwasser zur Entwicklung gelangenden Bakterienkolonien irgend welchen Schluss auf die Güte des Wassers erlaubt, noch lange nicht beantwortet.

Nach den Untersuchungen von Kraus[2]) ist ein bakterienreiches Wasser unter Umständen einem bakterienarmen als Trinkwasser vorzuziehen. Kraus fand nämlich, dass eine Reihe von pathogenen Microorganismen im Trinkwasser schon im Verlauf einiger Tage entwicklungsunfähig wurden, nämlich der Koch'sche Vibrio bereits in 24 Stunden, Typhusbacillen in 6 Tagen, Milzbrandbacillen in 3 Tagen. Da diese pathogenen Organismen in sterilisirtem Wasser mehrere Monate entwicklungsfähig bleiben, müssen nach Kraus die gewöhnlichen Wasserbakterien eine direkte vernichtende Wirkung auf jene pathogenen Bakterien ausüben. Plagge und Proskauer haben nach Ansicht des Vortragenden nur nachgewiesen, dass die bakterioscopische Methode sich gut dazu eignet, um zu prüfen, ob ein Wasserfiltrirapparat richtig funktionirt. Dies ist ihnen unbedingt zuzugeben.

Herr Dr. Schneidemühl macht dann Mittheilungen aus dem neuerdings vom Kaiserlichen Gesundheitsamt in Berlin veröffentlichten Jahresbericht „über die Verbreitung von Thierseuchen im deutschen Reich für das Jahr 1887.“ Die Zahl der erkrankten Thiere betrug 1913 Pferde, 9465 Stück Rindvieh, 450 Schafe, 423 Hunde. Die Verluste an Thieren, welche aus Anlass von Seuchen gefallen oder getödtet worden sind, betrugen 1565 Pferde, 5129 Stück Rindvieh, 450 Schafe. Der Geldwerth der gefallenen Thiere ist auf 1 755 989 Mark zu veranschlagen. Die grössten Verluste waren durch Rotzkrankheit (714 546 Mark) und durch die Lungenseuche (604 110 Mark) hervorgerufen. Von letzterer Summe kommen auf die Provinz Sachsen 368 277 Mark. Auf Menschen übertragen wurden 90 Fälle von Milzbrand, 14 Fälle von Tollwuth, 1 Fall von Rotz. Hiervon starben 20 an Milzbrand, 3 an Tollwuth, 1 an Rotz.

---

[1]) Vgl. Dittrich, Centralblatt für Bacteriologie 1889, 89.
[2]) Archiv für Hygieine; vgl. deutsche medicinische Wochenschrift 1889, S. 17, 37, 57.

Redner theilt dann noch bezüglich der Lungenseuche mit, dass die seit Jahrzehnten schon ausgeführten Impfungen der Rinder zum Schutze gegen diese Seuche neuerdings von einer vom Herrn Minister Dr. Lucius ernannten Commission vollzogen werden. Nach einem vorläufigen Bericht des Vorsitzenden der Commission, Prof. Dr. Schütz in Berlin, hat sich bisher ergeben 1) dass jene Lymphe das wirksame lebende Gift enthält, 2) dass die Lymphe, lebenswarm verwendet, heftiger wirkt als im erkalteten Zustande und 3) dass die anatomischen Veränderungen an der Impfstelle den natürlichen bei der Lungenseuche ähnlich sind.

Herr Privatdocent Dr. Erdmann führt dem Verein die Darstellung des Siliciums, Bors und Siliciummagnesiums vor. Diese Körper, welche bisher nur auf ziemlich umständlichem, langwierigem Wege durch Glühprocesse zu erhalten waren, lassen sich nach dem neuen Verfahren von Privatdocent Dr. L. Gattermann in Göttingen in wenigen Minuten in Reagirröhren gewinnen, in denen man Quarzsand bezw. entwässerten Borax mit dem jetzt zu mässigem Preise käuflichen Magnesiumpulver erhitzt. Der einfache Bunsenbrenner genügt als Wärmequelle; die Reaktion ist von lebhafter Glüherscheinung begleitet. Zum Schluss führt der Vortragende das selbstentzündliche Kieselwasserstoffgas vor, welches beim Uebergiessen des Siliciummagnesiums mit Salzsäure entsteht.

Schluss der Sitzung 10 1/4 Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 7. Februar 1889.

Anfang 8 1/2 Uhr.

Anwesend 20 Mitglieder.

Der Schriftführer überbringt dem Verein die Grüsse seines auswärtigen Mitglieds Prof. Dr. Kobert in Dorpat.

Oberbergrath Dunker legt eine auf die Einführung der Blitzableiter bezügliche Korrespondenz des Magistrats von Rinteln mit der Stadt Frankfurt aus dem Jahr 1785 in Abschrift vor. Aus diesen Documenten ist genau ersichtlich, in welcher Weise die damalige Universitätsstadt Rinteln durch auf den Wällen aufgeführte „Gewitterstangen" gegen Blitzschlag geschützt war. Diese Schutzmassregeln scheinen unabhängig von der zwei Jahrzehnte früher gemachten Entdeckung Franklins getroffen worden zu sein.

Prof. Kirchner bespricht die nunmehr in der Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie übersichtlich zusammengestellten Untersuchungen von Prof. Hellriegel. Vergl. vorigen Band S. 680. Sandkulturversuche an Stelle der Wasserkulturen sind zuerst von diesem Forscher für die Getreidesorten angewandt worden. Gerste

und Hafer zeigten ihm schon im Jahre 1883 bei Entziehung von Stickstoffdüngung anfangs normale Entwicklung, bald aber ein dauerndes Zurückbleiben, während bei der Erbse ein nur kurzes Kränkeln eintrat, dem eine auffallend starke Entwicklung folgte. Aus seinen seit dem Jahre 1883 stetig wiederholten Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass, während bei den Gramineen der Ertrag von der Stickstoffdüngung direkt abhängig ist, in den Leguminosen entschieden eine Stickstoffanreicherung eintritt. Indessen tritt die gute Entwicklung dieser Pflanzen nur dann ein, wenn dem ausgeglühten Sande ein Bodenaufguss von geeignetem Boden zugesetzt wird. Beyerinck hat die in den Wurzelknöllchen vorkommenden Mikroorganismen einer näheren Untersuchung unterzogen. Eine Bestätigung der Untersuchungen Hellriegels sieht der Vortragende in der von Dr. Salfeld, Moorkultur-Station Bremen, gemachten Erfahrung, dass durch einen sehr geringen Zusatz von den Bohnen zuträglichem Marschboden auf den nordwestdeutschen Mooren ein guter Ertrag von Bohnen erzielt werden kann. Allerdings kann dieser Zusatz auch durch die Entsäuerung des Moorbodens günstig gewirkt haben. An diese interessanten Mittheilungen schloss sich eine lebhafte Debatte an. — Herr Apotheker Dr. Hornemann berichtet über ein Vorkommen eines durch geraspeltes Blei verfälschten Opiums. Dasselbe stammte von dem Hause Ikker frères in Smyrna.

Schluss der Sitzung 10 $^1/_4$ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 14. Februar 1889.

Anfang 8 $^1/_2$ Uhr.

Anwesend 21 Mitglieder.

Dr. Ule bespricht das Werk von Epstein, das unter dem Titel „Geonomie“ die Grundzüge der Geographie und der Astronomie behandelt.

Oberstabsarzt Dr. Reger wird als Mitglied angemeldet durch die Herren Prof. Luedecke, v. Fritsch und Dr. Teuchert.

Herr Goldfuss erinnert an die eigenthümliche Erscheinung, dass Laubfrösche ihre Färbung je nach der Beleuchtung und Umgebung verändern. Nach seinen Beobachtungen wirkt auch Lampenlicht auf diese Thiere derart ein, dass sie ein helleres Aussehen gewinnen.

Dr. Ule macht Mittheilung über eine von seinem Bruder in Brasilien beobachtete eigenthümliche Symbiose von einer kleinen Raupe mit einer grossen, auf deren Rücken jene ihren Wohnsitz nimmt.

Dr. Heyer spricht über die Bleichsucht der Pflanzen. Tritt der Mangel an Chlorophyll nur an einzelnen Theilen der Pflanze auf, so dass die übrig bleibenden grünen Pflanzentheile zur Ernährung der Pflanze ausreichen, so handelt es sich um eine einfache Variationserscheinung. Da das eigenartige gesprenkelte Aussehen solche Pflanzen zu Zier-Pflanzen besonders geeignet macht, suchen die Gärtner derartig variirende Zweige oder Aeste durch Pfropfen oder durch Stecklinge zu vermehren; diese Stecklinge schlagen indess schwerer Wurzel als die normalen. Von diesen bei der feineren Pflanzenwelt beliebten milden chlorotischen Erscheinungen müssen jene unterschieden werden, unter denen das Gedeihen der Pflanzen sichtlich leidet. Derartige Krankheiten sind u. a. bei Birnbäumen und bei Weinstöcken nicht selten. Prof. Julius Sachs hat Beobachtungen über den Einfluss von Eisensalzen auf die Chlorose der Pflanzen angestellt.

Dr. Erdmann bespricht die Beobachtungen, welche Krüss und Schmidt an den käuflichen Salzen des Kobalts und Nickels wahrnahmen. Die genannten Forscher beobachteten an diesen Salzen Eigenschaften, welche sie durch Beimengung von Verbindungen eines bisher unbekannten Elementes interpretiren zu müssen glauben. Obwohl die Argumente der Autoren noch keineswegs einwandsfrei sind, glaubt der Vortragende ihre Versuche kurz behandeln zu sollen, da die daraus gezogenen Schlussfolgerungen bereits kritiklos in die Tageszeitungen aufgenommen worden sind.

Prof. Luedecke behandelt die Krystallform und die optischen Eigenschaften des Turmalins, bespricht die technische Verwendung dieses geschätzten Minerals und erörtert dessen chemische Konstitution nach Rammelsberg und v. Riggs. Nach den neuen Untersuchungen des Letzteren sind die Turmaline Orthosilicate, d. h. sie leiten sich von der Orthokieselsäure H_4SiO_4 ab. — Präparate von Lithium-, Eisen-, Manganturmalinen werden vorgelegt und deren verschiedene Eigenschaften besprochen.

Schluss der Sitzung 10 Uhr.

Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 21. Februar 1889.

Anfang 8 1/2 Uhr.

Anwesend 20 Mitglieder.

Oberstabsarzt Dr. Reger wird zum Mitglied des Vereins proclamirt.

Prof. Luedecke bespricht zur Ergänzung seines Vortrages vom 14. Februar die neuesten Turmalinanalysen von P. Jannasch und G. Calb in Göttingen (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1889 II. Heft) und macht ferner Mittheilungen

über die weite Verbreitung des Monacits in den Graniten und Gneissen von Brasilien und Nord-Amerika sowie über den Sperrylit von M. Wells.

In den goldführenden Quarzen der Grube Vermillion, District Algona, Prov. Ontario. Can. hat Sperry gleichzeitig mit Kupferglanz, Magnetkies und Zinnstein ein neues Mineral in sehr kleinen Krystallen von grauer Zinnfarbe entdeckt; nach Penfield zeigt es die regulären Formen ∞ O und O; seltener ∞ O und noch seltener Pyritoëder ∞ O 2; Dichte 10,60; v. d. L. decrepitirt es. Es ist, wie die folgende Analyse zeigt, ein Arseniur des Platins As_2 Pt:

As	=	40,98	gr.	} 2
H	=	0,50	„	
Pt	=	52,57	„	} 1
Rhd	=	0,72	„	
Pd	=	spur.	„	
Fe	=	0,07	„	
$Sn\ O_2$	=	4,62	„	
		99,46	gr.	

Prof. v. Fritsch bringt dem Verein Kunde von dem Ableben des Oberberghauptmanns v. Dechen in Bonn und scizzirt kurz dessen wissenschaftliche Verdienste. Zu Ehren des Verstorbenen erheben sich die Anwesenden von ihren Sitzen.

Dr. Erdmann spricht im Anschluss an die Mittheilungen von Prof. Luedecke über das von Jannasch bei der Turmalinanalyse angewandte Verfahren zur Wasserbestimmung durch Schmelzen mit Bleichromat.

Oberst v. Borries legt theilweise bearbeitete Stücke von Kopal aus Neuseeland und Sansibar sowie Bernstein mit Insekteneinschlüssen vor.

Dr. Heyer macht Mittheilungen über den Weinbau, mit besonderer Rücksicht auf die Vortheile bezw. Nachtheile einer Reinkultur und andererseits einer gemischten Kultur der Rebensorten.

Prof. v. Fritsch bespricht die nach den Funden bei Zilly, Quedlinburg etc. auch für den Harz wichtigen, besonders an Inoceramusarten reiche Fauna des Emscher mit Hinweis auf die früheren Arbeiten von Schlüter in Bonn und die neueren Untersuchungen von Dr. Müller, einem Schüler v. Koenens in Göttingen. Den Vortrag illustrirten eine Reihe von Inoceramus-Exemplaren, welche Herr Klöber in Quedlinburg dem hiesigen mineralogischen Institut zum Geschenk gemacht hat.

Die Entstehung der Passate macht Herr Gymnasiallehrer Grassmann zum Gegenstande näherer Erörterung.

Sodann beschliesst der Verein, am 7. März die letzte wissenschaftliche Sitzung vor Ostern abzuhalten und das Sommer-

semester am 2. Mai zu beginnen. Auf Anregung von Herrn Prof. v. Fritsch wird jedoch für den 14. März als erste Feriensitzung eine Abschiedsfeier für Prof. Kirchner in Aussicht genommen.

Schluss der Sitzung 10 $^1/_4$ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 28. Februar 1889.

Anfang 8 $^3/_4$ Uhr.

Anwesend 23 Mitglieder.

Prof. Kirchner bespricht die verschiedenen Methoden zum Messen der Hausthiere von Pressler,[1]) Klüver,[2]) und Matievič. Pressler berechnet das Lebendgewicht des Thieres aus dem Dombasle'schen Mass (Brustumfang) b und dem Längsumfang l nach der Formel $\left(\frac{b}{2}\right)^2 . \pi . l . f$, worin f eine „Formzahl" bedeutet, welche bei jeder Race verschieden ist. Der dänische Forst- und Jägermeister Klüver misst den Brustumfang unmittelbar hinter den Schultern und die Länge von dem Bug bis zum Gefässhöcker, um dann aus Tabellen das Gewicht zu entnehmen. Matievič hingegen benutzt ein eigenartig getheiltes Messband,[3]) welches die Hinzuziehung von Tabellen unnöthig macht. Die von dem Vortragenden nach den verschiedenen Methoden angestellten Messungen ergaben ein für das Verfahren von Matievič sehr günstiges Resultat. Privatdocent Dr. Wiener erklärt das mathematische Princip des von Professor Kirchner vorgelegten Matievič'schen Messbandes. Dasselbe ist auf einer Seite mit logarithmischer, auf der anderen mit normaler Theilung versehen.

Oberbergrath Dunker erörtert die Vorzüge bezw. Nachtheile, welche das Halten von Zimmerpflanzen für die Gesundheit des Menschen mit sich bringen kann. Daran knüpft sich eine längere Debatte über den Kohlensäure- und Sauerstoffgehalt der Luft, an der sich namentlich die Herren Heyer, Erdmann, Zwanziger und Schmeil betheiligen. Letzterer erinnert an die im Reichsgesundheitsamt ausgeführten Versuche, bei denen eine durch Schiessbaumwolle filtrirte Luft zur Verwendung kam.

Schluss der Sitzung 9 $^3/_4$ Uhr.

---

[1]) Punctir- und Messtabellen von J. Ineichen. Bern, bei K. J. Wyss.

[2]) Tabelle zur Bestimmung des Brutto- und Nettogewichts des Rindviehes, von C. C. Klüver, deutsch von R. Strauch, Bremen, bei M. Heinsius.

[3]) Zu beziehen von Marcus Matievič in Klagenfurt.

Die sich anschliessende Vorstandssitzung beschäftigt sich zunächst mit der Feier am 14. März für Prof. Kirchner. Es wird beschlossen, derselben die Form eines Abschiedstrunkes mit Büffet zu geben. Die Herren Drr. Baumert und Erdmann werden mit der Ermittelung eines geeigneten Lokales betraut. — Für die Generalversammlung wird der 15. Juni in Aussicht genommen.

Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 7. März 1889.

Anwesend 15 Mitglieder.

Anfang $8^3/_4$ Uhr.

Herr Gymnasiallehrer Grassmann spricht mit Bezug auf den herannahenden 100jährigen Gedenktag Georg Simon Ohms (* 16. März 1789, † 7. Juli 1854) über das für die Entwicklung der Elektricitätslehre wie der Elektrotechnik so bedeutungsvolle Ohm'sche Gesetz. Dr. Erdmann macht im Anschluss daran auf die Anwendbarkeit des Ohm'schen Gesetzes auf die Gramme'sche Maschine aufmerksam und erläutert dieselbe an einigen Beispielen zerstörender Wirkung von zu hochgespannten oder durch Kurzschluss zu stark angewachsenen elektrischen Strömen. Die sich anschliessende Diskussion, an der sich die Herren Oberst v. Borries nnd Dr. Wiener betheiligen, beschäftigt sich vornehmlich mit dem Mathematiker Martin Ohm († Berlin 1872), dem Bruder des Physikers.

Dr. Erdmann macht Mittheilung über seine Untersuchungen zur Erforschung der Constitution der Naphtalinderivate. Die zehn theoretisch möglichen Dichlornaphtaline $C_{10}H_6Cl_2$ lassen sich, wenn man die acht Wasserstoffatome des Naphtalins $C_{10}H_8$ mit den Ziffern 1 bis 8 nummerirt, in drei Gruppen scheiden: drei α—α—Dichlornaphtaline 1—4—, 1—5—, 1—8—, drei β—β—Dichlornaphtaline 2—3—, 2—6—, 2—7—, und vier α—β—Dichlornaphtaline 1—2—, 1—3—, 1—6—, 1—7—. Von den Letzteren haben zwei, nämlich die 1—3— und die 1—7— Verbindung, trotz wesentlicher chemischer Verschiedenheit nahezu denselben Schmelzpunkt, sodass sie bislang für eine und dieselbe Verbindung gehalten wurden, was zu vielen Widersprüchen und weiteren Irrthümern geführt hat. Die synthetischen Versuche des Vortragenden stellen die Konstitution dieser Verbindungen mit Sicherheit fest. — Im Anschluss an das Gesagte giebt Dr. Wiener seiner Genugthuung darüber Ausdruck, dass der enge Zusammenhang zwischen Geometrie und Chemie, der vor einigen Jahren nur erst von Wenigen geahnt wurde, nunmehr zur unbestreitbaren Thatsache geworden ist. Er erinnert daran, dass die nunmehr auch durch eine Reihe anderer

Forscher glänzend bestätigten Theorien von Prof. J. Wislicenus durch den Rath und Beistand des Mathematikers Prof. Reye wesentlich gefördert wurden.

Schluss der Sitzung $10^1/_4$ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Der Abschiedstrunk zu Ehren des Herrn Prof. Dr. Kirchner

wurde am 14. März 1889 in dem gütigst überlassenen kleinen Saale der hiesigen Loge zu den fünf Thürmen am Salzquell eingenommen. Das Fest verlief in der heitersten und befriedigendsten Weise. Der überaus zahlreiche Besuch desselben — es waren 38 Mitglieder erschienen — beweist am besten, wie werth unser Professor Kirchner einem Jeden geworden ist, der dem naturwissenschaftlichen Vereine angehört und einen Einblick in die segensreiche Thätigkeit gewann, welche Prof. Kirchner seit einer langen Reihe von Jahren in unserem Vereine entfaltet hat.

Diejenigen auswärtigen Mitglieder, welche nicht wie u. A. die Herren Prof. Liebscher (Jena), Dr. Rosenthal (Rattmannsdorf), v. Brankoni (Günzerode) persönlich erschienen waren, hatten schriftlich rege Antheilnahme an der Feier bekundet.

Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Literatur.

W. Pössnecker, Die Welt als unsere Erscheinungswelt und unsere Gedankenwelt. — Die Bewegung des Sauerstoffs. — Berlin NW., 1887. Fischer, medicinische Buchhandlung (H. Kornfeld). 200 S. Oktav.

Das Buch enthält einen Versuch, den Zusammenhang zwischen der Aussenwelt und der Welt unserer Gedanken zu ermitteln; der Sauerstoff spielt dabei die Hauptrolle: wie alle Lichterscheinungen durch Oxydation eines Körpers entstehen[1]), so entsteht auch jeder Geruch dadurch, dass sich der riechende Körper mit Sauerstoff verbindet und das Geruchorgan empfindet den Geruch dadurch, dass die Schleimhaut der Nase Sauerstoff abgiebt. Auch alle andern Sinnesthätigkeiten bestehen in einer Abgabe von Sauerstoff; „es ist also eine Zufuhr von Sauerstoff (Ernährungsthätigkeit) nöthig, sonst würde Mangel an Sauerstoff eintreten und das Leben gefährden.“ „Bei zu grosser Sauerstoffaufnahme kann krankhafte Uebersäuerung eintreten und das Leben gefähr-

1) Metalle können aber auch in Chlorgas verbrennen.

den.“ — „Uebergenuss kann durch Muskel- oder Denkthätigkeit gehoben werden, ist aber mit Anstrengung verbunden“; und umgekehrt: „Anstrengung kann durch Ernährungsthätigkeit gehoben werden, diese ist mit Genuss verbunden.“ — Diese Theorie der Sauerstoffbewegung macht nach Ansicht des Verf. die Wellentheorie des Lichtes und des Schalles unnöthig. Wodurch aber die Stösse, die er z. B. an Stelle der Schallwellen setzt, sich von diesen unterscheiden, wird dem Leser nicht klar. Ebensowenig versteht man das Wesen der „Spannungen,“ welche bei der Weltbildung und bei allen andern Vorgängen in der Natur eine so grosse Rolle spielen sollen. Das Wort „Spannung“ wird nämlich als bildlicher Ausdruck statt des Wortes „Kraft“ angewendet; worin aber der Unterschied zwischen dieser neuen Auffassung und der alten allgemein verbreiteten Anschauung liegt, das ist mir unverständlich geblieben. Ueberhaupt gehört der Inhalt des Buches weniger in das Gebiet der Physik, als in das der Metaphysik; es dürfte daher nicht am Platze sein, in dieser Zeitschrift noch genauer darauf einzugehen.

Erfurt. G. Schubring.

Procentische chemische Zusammensetzung der Nahrungsmittel des Menschen. Graphisch dargestellt von Dr. Chr. Jürgensen, pract. Arzt in Kopenhagen (Berlin 1888. A. Hirschwald.) Preis 1 Mk.

Die vorliegende Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Nahrungsmittel des Menschen unterscheidet sich von der bereits in mehreren Auflagen erschienenen König'schen Farbentafel dadurch, dass der Gehalt der einzelnen Nahrungsmittel und Getränke, sowie einiger Speisen nicht wie bei König durch farbige Bänder, sondern durch Quadrate veranschaulicht wird, welche in je 100 kleine Quadrate, von denen jedes 1% entspricht, eingetragen ist.

Die einzelnen Bestandtheile der Nahrungsmittel sind auf beiden Tafeln durch verschiedene Farben dem Verständniss des Laien näher gebracht.

Alle derartigen Bestrebungen, die wissenschaftlichen Ergebnisse der Nahrungsmittelchemie und der Ernährungslehre in immer weitere Kreise zu tragen, sind mit Freuden zu begrüssen und so möge die vorliegende Darstellung, welche mit den nöthigen Erklärungen und den elementarsten Grundzügen der Ernährungsphysiologie versehen ist, eine recht weite Verbreitung in Anstalten, wie in Familien finden.

Halle a. S. Jan. 89. Dr. Baumert.

Arbeiten des pharmacologischen Institutes zu Dorpat. Herausgegeben von Prof. R. Kobert, Kaiserlich Russischem Staatsrath. (Stuttgart 1888. Ferd. Enke.)

Die bis jetzt in 2 stattlichen Heften vorliegenden Arbeiten aus dem pharmacologischen Institute zu Dorpat sind ihrem ursprünglichen Zwecke nach Doctordissertationen, welche unter Kobert's bewährter Leitung von einigen seiner Schüler mit anerkennenswerthem Fleisse im Laufe der letzten Jahre ausgeführt worden sind, und die einen glänzenden Beweis dafür liefern, dass sich Dorpater medicinische Dissertationen den besten derartigen Leistungen anderer und namentlich auch deutscher Universitäten mit Fug und Recht an die Seite stellen können.

Die vorliegenden Arbeiten sind nicht blosse Wiederabdrücke bereits gedruckter Dissertationen, sondern formell verändert und ergänzt von Kobert selbst herausgegeben, dessen wissenschaftliches Ansehen schon für den Werth dieser Arbeiten eine genügende Bürgschaft leistet. Herr Prof. Kobert, welcher den regelmässigen Besuchern unserer Vereinssitzungen bekannt und einer Reihe älterer Mitglieder seit Jahren befreundet ist, pflegt uns alljährlich mit seinem Besuche zu beehren und dabei Mittheilungen aus seiner reichen wissenschaftlichen Thätigkeit zu machen. Bei solchen Gelegenheiten wurden uns auch schon die Ergebnisse der vorliegenden Arbeiten theilweise bekannt, so dass hier auf eine eingehendere Inhaltsangabe verzichtet werden kann.

Das zum Beginn des vorigen Jahres erschienene erste Heft enthält 3 Arbeiten:

I. Ueber Sapotoxin; von Dmitrij Pachorukow,
II. Ueber Senegin; von Joseph Atlass,
III. Ueber Cyclamin; von Nicolai Tufanow,

den Gegenstand des einige Monate später herausgegebenen Heftes bilden folgende Abhandlungen:

I. Ueber die Wirkungen des Chroms; von Heinrich Pander,
II. Ueber Cytisin; von Raphael Radziwillowicz,
III. Vergleichende Versuche über die giftige Wirkung der Gallensäuren; von David Rywosch.

Der Inhalt dieser Arbeiten, welcher auf einem sehr sorgfältigen Studium der Vorgeschiche der betreffenden Untersuchungen ruhen und dementsprechend mit zahlreichen Literaturnachweisen und einer historischen Einleitung versehen sind, ist keineswegs nur von medicinischem oder speziell pharmacologischem Interesse, wie man im Hinbilck auf den ursprünglichen Zweck dieser Arbeiten vielleicht glauben möchte.

Demgegenüber ist um so mehr darauf hinzuweisen, dass die in Rede stehenden Arbeiten, namentlich soweit sie Pflanzenstoffe behandeln, auch ein ganz besonderes chemisches Interesse besitzen, namentlich für solche, welche sich selbst mit Untersuchungen von Pflanzenstoffen beschäftigen.

Möchte die wohlverdiente beifällige Aufnahme, welche die ersten beiden Hefte der Arbeiten des pharmacologischen In-

stitutes zu Dorpat in medicinischen und pharmaceutisch-chemischen Kreisen gefunden haben, den Herrn Herausgeber zur Fortsetzung dieses litterarischen Unternehmens bestimmen.

Halle a. S., Febr. 1889. Dr. Baumert.

Von L. Knöpfel, Grossherzogl. Reallehrer zu Oppenheim a/B. Methodischer Leitfaden der unorganischen Chemie. Inductive Einführung in das Verständniss chemischer Vorgänge unter Berücksichtigung der Thermochemie. Für höhere Lehranstalten (Oppenheim 1888. Wilh. Traumüller. Preis Mk. 1,20.

Der vorliegende „Leitfaden", in Uebereinstimmung mit einer, den Unterricht in der Chemie betreffenden Circularverfügung zu den preussischen Lehrplänen für höhere Schulen bearbeitet, beschränkt sich, was die von jener Circularverfügung betonte „vorsichtige Auswahl des Lehrstoffes" anbetrifft, auf nur 32 Elemente (20 Metalle und 12 Metalloide) mit ihren wichtigsten Verbindungen und behandelt den so begrenzten Stoff an der Hand einfacher und durchsichtiger Versuche, deren Ergebnisse an geeigneten Stellen zu Gesetzen und Regeln zusammengefasst werden, streng inductiv.

Dieses sachlich correct und didactisch geschickt bearbeitete Werkchen sei den an höheren Schulen wirkenden Fachgenossen hiermit empfohlen.

Halle a. S., März 1889. Dr. Baumert.

Dr. Ernst Schäffer, Leitfaden der Zoologie für Studirende der Naturw. und Medicin. Stuttgart, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. 101 Abbildungen.

Die Figuren sind so einfach schematisch gehalten als möglich, etwa wie sie während der Vorlesung flüchtig an die Tafel entworfen werden. Sie sind allerdings kaum geeignet, dem Uneingeweihten eine genügende Vorstellung zu geben von dem, was sie darstellen. Das ist aber auch nicht die Absicht. Während Eckstein's gleichzeitiges Repetitorium durch eine Reihe charakterischer Abbildungen von forstzoologischer Bedeutung einseitig dauernden Werth und eine besondere Färbung erhält, will Schäffer's Leitfaden ein Begleiter des Studirenden sein neben den Vorlesungen. In diesem Sinne ist es gewiss gegenüber modern kostspieliger Ausstattung kein Rückschritt, dass wieder einmal zur älteren Einfachheit gegriffen wurde. Entsprechend dem Zwecke des Buches ist eine möglichst gleichmässige Berücksichtigung der Systematik und Morphologie durch das ganze Thierreich angestrebt, also ein sehr praktisches Repetitor erreicht, das zweifellos empfohlen werden muss. Ein

paar Ausstellungen kommen hoffentlich einer neuen Auflage zu gute. S. 20. Das Exoplasma von Stentor soll längs- und quergestreift sein. Ich glaube mich nicht geirrt zu haben, wenn ich seinerzeit das Bild der Querstreifung auf eine Hügel- und Thalbildung, eine wellenförmige Runzelung zurückzuführen suchte. S. 103. Unter den Hemipteren konnte wohl Halobates angeführt werden, als Bewohner des freien Oceans, zumal vorher so klar ausgedrückt wurde, dass die Verbreitung der Insecten so weit reicht, als Pflanzen vorkommen. Am schlechtesten sind, wie mir scheint, die Weichthiere gefahren, wie sie denn allerdings der Darstellung besondere Schwierigkeiten bereiten. Die Lage des Hauses in Fig. 67 ist wohl kaum mit der Haltung der Weichtheile in Einklang zu bringen. In Fig. 68 muss die Bezeichnung als Weibchen fortfallen, da die Genitalien weggelassen sind (es ist wohl an eine weibliche Paludine gedacht?); auch der Spindelmuskel kann schwerlich in der gezeichneten Weise präparirt werden. Die Behauptung, dass die Schnecken des Süsswassers die des Landes an Zahl übertreffen, ist wohl nicht zu halten. Bei den Heliceen wird der Liebespfeil nicht bloss herausgestreckt, sondern abgebrochen (aethiopische und orientalische Pulmonaten, die sich anders verhalten, sind gewiss nicht gemeint.) Neurobranchien, die am besten unter die Vorderkiemer zu vertheilen waren, und die doch einen so wesentlichen Faktor die Schneckenfauna aller wärmeren Länder ausmachen, sind gar nicht erwähnt, während z. B. die kleinen, morphologisch allerdings so wichtigen Dicyemiden ausführlich besprochen werden.

Unter den Menschenracen wäre wohl die Reihenfolge: Kaukasier — Mongolen — Indianer — Aethiopen — Malayen — noch immer der Sch's: Kaukasier — Mongolen — Aethiopier — Indianer — Malayen vorzuziehen. — Nur ein wesentlicher Druckfehler fiel mir auf: S. 104, Sciaria für Sciara. — —

Vom vierten Band der durch ihre biologischen Arbeiten so sehr ausgezeichneten Ber. der naturf. Ges. zu Freiburg liegt das zweite und dritte Heft vor.

Im ersteren geben zuerst Weismann und Ischikawa einen Nachtrag zu ihrer Arbeit über „partielle Befruchtung." Die kurze Notiz nimmt die frühere Behauptung, dass bei 2 Moena-, 2 Daphnia-Arten und bei Polyphemus die Samenzelle erst nach eingetretener Furchung bis zum Stadium von acht Furchungskugeln mit der am vegetativen Pol gelegenen Furchungszelle verschmelzen, zurück. Die Beobachtungen waren durchaus genau, aber die Deutung irrthümlich. W.'s frühere Erfahrungen, wonach unbefruchtete Dauereier bei Daphniden bald zerfallen, forderte zur nochmaligen genauen Durchsicht der Schnittserie auf. In der That wurde die früher in's Ei eingetretene Spermazelle als ein ausserordentlich kleiner Kern in der Dottermasse erkannt.

Danach muss die Copulationszelle etwas anderes sein, sie scheint vom Keimbläschen des Eies abzustammen. Ein interessantes neues Problem für ein aufzugebendes.

Fritze hat den Darmcanal von Ephemeriden untersucht, in allen Stadien der Entwickelung von der Larve an (mit zwei Tafeln). Palmén's Ergebnisse werden im wesentlichen bestätigt und die histologischen Veränderungen hinzugefügt. Die Vorstellung, als habe die fertige Eintagsfliege gar keine Mundöffnung, ist endgiltig aufzugeben; vielmehr bleibt sie, wenn auch fein, erhalten und ist von rudimentären Fresswerkzeugen umgeben. Der Mitteldarm wird, so wie er in's Abdomen eintritt, bei der Imago mächtig erweitert und mit Luft gefüllt. Sie am Entweichen zu hindern, ist der Anfang des Enddarms zu einem kräftigen Sphincter entwickelt. Der Enddarm der Larve ist, der Funktion entsprechend, länger als der der Imago. Sonst sind wesentliche morphologische Veränderungen kaum aufzufinden, die Malpighi'schen Gefässe bleiben bestehen. Die von Eaton angegebenen Rektaldrüsen existiren nicht, ebenso wie während des ganzen Lebens die Speicheldrüsen fehlen. Der Mitteldarm verliert bei der Erweiterung zum Luftsack seine Muskulatur, das Palissadenepithel flacht sich zu einem Pflasterepithel ab, kurz er wird dünnwandig. Die Bedeutung dieses wunderlichen Luftsackes erblickt Fr. th. mit Palmén in der Einwirkung auf die Genitalien, da jetzt auch die vorderen Muskeln ihre Thätigkeit durch den prallen elastischen Zwischenkörper pressend auf das hintere Ende übertragen können, th. soll er mit den Flügeln zusammenwirken als ein Fallschirm, der es den Thieren gestattet, eine Zeitlang anstrengungslos in der Luft zu schweben. — Front machen möchte ich gegen „das" Imago, das durchgeht. Wir sind noch nicht bei der englischen Artikelarmuth angelangt.

Im dritten Heft berichtet Parker über seine ausführlichen anatomischen und physiologischen Untersuchungen an Protopterus annectens. An die hundert Exemplare, die Wiedersheim erhalten hatte, standen zur Verfügung, die meisten noch in der erhärteten Schlammkapsel. Mit quäkendem Ton kamen die befreiten heraus und nahmen in einem Gewächshausteiche Platz. Die Hoffnung, sie zur Fortpflanzung zu bringen, ist wohl als gänzlich gescheitert anzusehen, denn trotz reichlicher Fütterung, besonders mit Weissfischen, frassen sich die Thiere gegenseitig auf oder verwundeten einander so stark, dass sie am Blutverlust zu grunde gingen. Nach acht Wochen waren nur noch wenige am Leben. — Die von Wiedersheim gefundene Thatsache, dass während des Sommerschlafes der schleierartig über das Vorderende gebreitete und durch reichliches Blut geröthete Schwanz den Hauptantheil der Athmung übernehme, wird wieder in Frage gestellt, hauptsächlich weil die innere

Kapsel erhärteten Schleimes einen trichterartigen Fortsatz in's Maul bildet. Diese Pfeife weist deutlich auf die Lungenathmung hin. — So die Athmung. Die Ernährung des schlafenden Thieres geschieht, ganz wie beim Lachse während seiner hungrigen Wanderung, auf Kosten der Muskulatur. Leucocyten schleppen die grösste Masse des Fleisches fort, einzelne Inseln aber bleiben überall intact, um nachher die Ausgangspunkte für die Regeneration abzugeben. An den Nerven ist die Durchsetzung mit spindelförmigen Kernen höchst bemerkenswerth. Das sympathische System scheint ganz zu fehlen. Das Riechorgan erinnert in seinem Aufbau hauptsächlich an die Selachier, in der Oeffnung der vorderen Nasenlöcher aber hinter der Oberlippe an ein Jacobson'sches Organ. Das Auge hat einen embryonalen Charakter. Das Ohr scheint sich am meisten dem der Chimaera anzuschliessen. Der Darmwand fehlen alle Drüsen. Dagegen zieht sich ein lymphoides Organ an ihm entlang, das besonders zur Spiralklappe in enge Beziehungen tritt. Die Lymphkörperchen sind offenbar für die gesammte Ernährung von der allergrössten Bedeutung. Ein Pankreas ist nicht vorhanden, nur natürlich die Leber. Nephrostomen, die man an der Niere vermuthen könnte, der systematischen Stellung entsprechend, kommen nicht vor. Zum ersten Male wurden die männlichen Genitalien beschrieben. Die Spermatozoen haben einen kurzen Kopf mit zwei Schwänzen. Die Ausführungsgänge des Urogenitalsystemes gleichen wiederum am meisten denen der Selachier. Und so wird bei der Mittelstellung dieses Lurchfisches wiederholt die nahe Beziehung zu den Amphibien, unter den Palaeichthyes zu den Selachiern hervorgehoben. — —

Wiedersheim hat an demselben Protopterus Studien zur Urgeschichte des Beckens gemacht; dieses liefert den Schlüssel für das Verständniss der ersten Erzeugung bei terrestrischen Wirbelthieren. Wir sehen hier das fibroese Gewebe eines vor der Cloake gelegenen Myocomma-Paares verknorpeln. Die Knorpelzonen fliessen in der Mittellinie unter Bildung einer unpaaren Platte mit einander zusammen und erzeugen so einen soliden Aufhängeapparat für die Extremität. Dieser Vorgang, welcher sich bei den niedersten urodelen Amphibien ontogenetisch wiederholt, findet eine Parallele in der Verknorpelung einer Anzahl von Myocommata in der Brustgegend gewisser Kiemenmolche, d. h. in der Anlage von hyalinknorpeligen Bauchrippen. Auch das Sternum der Amphibien fällt unter denselben Gesichtspunkt. — Das Wirbelthierbecken verdankt also seine erste Entstehung der Verknorpelung eines Paares von Inscriptiones tendineae der ventralen Rumpfmuskeln.

Höchst bedeutsam ist G. Steinmann's vorläufige Mittheilung über die Organisation der Ammoniten. Die gelegentlich von Süss ausgesprochene, aber von der Palaeontolo-

sie immer wieder verscharrte Ansicht, die Argonautenschale sei ein Ammonit, wird hervorgeholt und ausführlich begründet, und die Octopoden werden somit als die wahrscheinlich polyphyletisch fortgesetzten Ammoniten betrachtet. Die Decapoden sind ein uralter Stamm, der sich selbstständig weit zurück verfolgen lässt. Die runde Anfangskammer bringt allerdings die Zehnarmer mit den Ammonoiden in nähere Verwandtschaft als die Nautiliden, aber doch schon in uralter Zeit sind die drei Stämme aus gemeinsamer Wurzel ihren eigenen Weg gegangen. Die Auffassung unterscheidet sich also vermuthlich von jener modernen, die u. a. Fischer in seinem Manuel vertritt, wonach die Dibranchiaten, die Ammoniten und die Nautiliden die drei Hauptgruppen wären, mit besonderer Annäherung der beiden ersten aneinander. Jetzt wären die Dibranchiaten aufzulösen in die Octopoden und Decapoden und mit den ersteren die Ammoniten zusammenzunehmen. Es sei mir erlaubt, in zwei Punkten noch weitergehende Bemerkungen zu machen.

Steinmann meint, es sei schwerlich zu ermitteln, wann das zweite Kiemenpaar der Nautiliden und die Lassoarme der Decapoden erworben wurden. Mir will scheinen, als wenn beides ursprüngliche Organe gewesen seien, die nicht von einem gemeinsamen Urtintenfisch, sondern getrennt von verschiedenen Urmollusken aus ererbt wurden, die Lassos vielleicht als ein Paar ursprüngliche Fühler (s. meinen obigen Aufsatz), die zwei Kiemenpaare als solche von einem tetrabranchiaten Schneckenwurm. Etwas ähnliches aber wird von der kugligen Anfangskammer der Ammoniten und der Decapoden gelten müssen. Sie kommt als Embryonalschale auch den Pteropoden zu, also ist sie nicht auf die Tintenfische beschränkt. Bei den Decapoden aber (Belemniten, Spirula) dürfte sie eine ganz andere Lagebeziehung einhalten, als bei den Ammoniten-Octopoden. Bei Spirula (nach der Owen'schen Figur bei Fischer zur urtheilen) liegt der Trichter an der concaven Seite des Hauses, bei den Ammoniten und Nautiliden an der convexen. Das bedingt einen principiellen Unterschied. Bei den Decapoden ist die Schale aufgewunden nach Art eines Planorbis etwa; bei den andern ist die Krümmung entgegengesetzt, über den Kopf zurückgeschlagen. Ich glaubte die Differenz constructiv erklären zu sollen, dadurch, dass die einen sich von einem di-, die anderen von einem tetrabranchiaten Urmollusken herleiteten. Die Kiemen würden paarig am Ende des etwa nach Chitonart symmetrisch gebauten Thieres gestanden haben. Die Rückziehung der vier Kiemen würde eine grössere Höhle beansprucht haben, welche das Haus von hintenher über den Kopf gestülpt hätte. Die Auffassung, dass die Ammoniten Dibranchiaten sind, macht allerdings diese Erklärungsweise hinfällig. Man wird nach einem anderen constructiven Moment suchen müssen; aber die gänzlich

entgegengesetzte Aufwindung zeigt doch einen völlig verschiedenen Bauplan der Decapoden und Ammoniten. — Den Beweis, dass die Argonautenschale keine Neubildung sein könne, leitet Steinmann hauptsächlich von dem Winkel her, unter dem sich die Zuwachsstreifen mit den aufgelegten Rippen bei Arg. hians schneiden (ähnlich wie bei jurassischen Trigonien). Eine solche Divergenz konnte nur allmählich erworben werden. Die innere Schalensubstanz (ohne Perlmutter) wird von dem pigmentirten (!) Mantel erzeugt; die Verzierungen darauf stammen von drei Armpaaren. Die Betheiligung der Arme ist in den Vordergrund getreten, seit das Haftband sich gelöst hat und die Schale frei geworden ist. Mit der Loslösung aber, d. h. gewissermassen mit der Abstossung der Schale, die nunmehr nur noch als Eierschutz festgehalten wird, ist das gewöhnliche Integument auf das hintere oder bedeckte vordere pigmentfreie Körperende übergetreten, und damit ist die Fähigkeit dieser nunmehr veränderten Haut über dem Eingeweidesack, Perlmutter abzuscheiden und Scheidewände zu bilden, verloren gegangen; jedenfalls eine sehr plausible Erklärung. Die Entwicklung der Seitenarme auf die Form der Mündung, deren Veränderung durch den mit der Loslösung abgelenkten locomotorischen Exspirationsstrahl aus dem Trichter und die Beziehungen zu den cretaceischen Ammoniten möge man bei Steinmann selbst nachlesen. Die Aussicht, durch die genaue Untersuchung der Musculatur, deren Insertionen am Integument das Haftband, d. h. die so wechselvolle Lobenlinie zu Stande brachten, die verschiedene Abstammung der modernen Octopodengruppen von den Ammoniten der Secundärzeit nachzurechnen, mag eine verheissungsvolle Aufgabe für den sein, dem genügendes Material zur Verfügung steht. — Schliesslich geht Steinmann zur Deutung des Aptychus über. Ihering's Ansicht, die darin einen Nackenknorpel vermuthet, wird als solche zurückgewiesen, aber von ihr das Argument entlehnt, dass die feinwellige concentrische Streifung auf Muskelinsertionen hinweise. In Anlehnung an Valenciennes' Auffassung wird der Aptychus als ein vom Kopfskelette losgelöstes Trichterknorpelpaar genommen, das wie eine Muschelschale auf und zu geklappt werden konnte. Die gestreifte Concavseite diente den kräftigen Halsmuskeln zur Insertion, welche die Schliessung der Klappen und damit die Erhöhung des Schwimmstosses bewirkten; die Oeffnung der Aptychus-Klappen (und damit der Schluss der Mantelspalte) wurde entweder durch eine elastische Conchylinplatte (Anaptychus, Synaptychus), oder durch ein Ligament (ähnlich dem der Muschelschale) erzielt. Bei den heutigen Dibranchiaten ist an die Stelle des Aptychus der verschiedene seitliche Verschluss der Mantelspalte getreten. Der Aptychus musste natürlich die Schwimmfähigkeit der Ammoniten bedeutend erhöhen; und die Steinmann'sche Ansicht erhält eine vortreffliche Stütze dadurch,

dass gerade gewisse Ammonitengruppen von beschränkter horizontaler Verbreitung (Lyto- und Phylloceratidae) des Aptychus entbehren. Hoffentlich lässt die ausführliche Arbeit nicht zu lange auf sich warten.

Ein Aufsatz desselben Verfassers „über das Alter des Apenninkalkes von Capri" weist schliesslich die italienischen Geologen auf einen weiteren Fundort von Hydrozoenkalk hin. — —

In einem Aufsatz „über einige Rhizopoden aus dem Genueser Hafen" (mit einer Tafel) giebt Gruber Nachträge und Erweiterungen zu seinen früheren Arbeiten über dasselbe Thema. Bei Protomyxa pallida n. sp., bei der nie ein Heliozoonzustand beobachtet wurde, liess sich die Kernsubstanz in feiner Vertheilung durch das Protoplasma nachweisen. Vermuthlich würde die neuere Technik bei Haeckels berühmter Pr. aurantiaca den gleichen Erfolg haben und auch sie von den Moneren zu den Rhizopoden überführen. — Unter den Amoeben wurde A. fluida, früher im Aquarium beobachtet, im Freien gefunden, A. globifera mit gelben Tropfen bedeckt sich bisweilen ganz mit spitz zulaufenden Pseudopodien, und A. flavescens mit stark flüssigem, strudelndem Protoplasma ist die erste vielkernige Amoebe, die Gr. in der See antraf. Die früher vom Autor als Lieberkühnia diffluens beschriebene Art muss Schultzia diffluens heissen. Denn es zeigt sich, dass zwar die äussere Plasmaschicht hell und vom Innenkörper verschieden ist, dass sie aber überall vor der andringenden Sarcode wegschmilzt, so dass an jeder Stelle Pseudopodien austreten können. Auch bei dieser Form gelang es durch Pikrokarmintinction, fein vertheilte Kerne nachzuweisen. Siddall's verwandte Shepheardella taeniformis hat bereits eine Schalenhaut mit Oeffnungen an beiden Enden. — Eine wirkliche Lieberkühnia erhielt als n. sp. den Namen Bütschlii. Sie ist sehr ähnlich der im Süss- und Seewasser vorkommenden L. Wagneri, aber grösser und hat nur einen Kern. — Endlich kamen Gr. von einer früheren beschriebenen Polymastix sol mehrere Exemplare unter die Hände. Das Thier ist identisch mit der von Cienkowski in den nördlichsten Meeren entdeckten Multicilia marina. Da das runde Wesen nur einen Kern und keinen Nebenkern besitzt und rings ausstrahlende langsam schlagende Geisseln, so dürfte es den Flagellaten am nächsten verwandt sein.

Morphologische Radiolarienstudien von Fr. Dreyer. I. Heft. Die Pylombildungen in vergl. anatomischer und entwicklungsgeschichtlicher Beziehung etc. Mit 6 Tafeln.

Der ungeheure Reichthum der Challenger-Radiolarien ist bekannt genug. Man weiss nicht, worüber man mehr erstaunen

soll, über Haeckels Formenfreude und Formenherrschaft, die in zehnjähriger Arbeit im Durchschnitt täglich eine neue Spezies schuf, oder über das schier unerschöpfliche Material, das bequem für ein weiteres Decennium gleicher Bestrebungen ausgereicht haben würde. Dabei ist das Skelett dieser reizenden Urwesen, wie durch Zierlichkeit eine wahre Augenweide, so durch Klarheit der Mechanik ganz ungemein anregend, indem es dem Sehenden Problem auf Problem mit der Lösung zugleich auf dem Präsentirbrett entgegenbringt. Ganz entgegengesetzt den Skeletten höherer Thiere, die erst ein genauestes Studium mit den zugehörigen Weichtheilen zu beleben vermag, ist der Kieselpanzer der Radiolarien im Grunde weiter nichts, als der erstarrte Lebensprocess selbst, so dass ohne weiteres das Starre mit dem Lebendigen sich deckt und die todte Schale, die von der Grundprobe geliefert wird, dem Wissenden sofort die Beweglichkeit des frischen Protoplasmas hervorzaubert. Entsprechend diesem ungemeinen Vorzug ist dann dieses erste Heft von Dr.'s Studien auch, wenn ich so sagen darf, ein Wühlen in Eleganz und Technik. Die Durchsichtigkeit und zugleich Starrheit des Materials bei engverwandter Fülle erlaubt es, den gesammten Apparat moderner Biologie allseitig spielen zu lassen, und die chemische Festigkeit der Kieselsubstanz giebt den scheinbar leicht flüssigen Gestalten das ehrwürdige Gepräge uralt langsam fortschreitenden Wechsels, jeder scheinbar ontogenetisch sich abspielende Vorgang erhält die Weihe phylogenetischen Werthes. Pylome nennt Dr., um wenigstens mit einigen Worten auf den Inhalt einzugehen, die grossen Oeffnungen in den Kieselschalen zum Unterschied von den Osculis der Centralkapsel. Sie sind in primäre und secundäre zu trennen. Die primären verdanken ihren Ursprung einem Osculum (in Folge einseitig verstärkter Pseudopodienbewegung) vor der Anlage eines Skelettes überhaupt, die secundären sind nachträgliche Durchbohrungen des Skelettes auf Grund derselben Ursache. Bei den letzteren wird der Vorgang besonders pikant dadurch, dass hervorragende Stärke und Länge von Radialstacheln auf derselben Ursache gesteigerter Protoplasmaströmung beruht wie deren Verschwinden, ein interessantes, aber verständliches Paradoxon. Am einfachsten entsteht das secundäre Pylom durch Erweiterung grösserer Schalenporen. Sodann können ein starker Radialstachel, ein Stachelbüschel, ein Porenkranz mit centralem Radialstachel Anlass zu einseitigem Durchbruch werden, ein Theil der Gitterschale kann degeneriren, sie kann sich ausstülpen und Siphonen bilden. Die primären Pylome der Nassellarien erhalten dadurch einen erhöhten Reiz, dass an ihnen Rückbildungen sich beobachten lassen, in der umgekehrten Reihenfolge, in der die secundären entstanden. Nimmt man dazu die Thatsache, dass die Pylome als rein analoge Gebilde an den verschiedensten Schalen ohne gemeinsame Descendenz

auftreten, so folgt ein Reichthum von Convergenzen von selbst. Von den eigentlichen Pylomen unterscheidet Dr. depylogenen Bildungen, also Anlagen, die zu einem Pylom führen können, und die Pyloide, kleinere über die Schale verstreute pylomähnliche Gebilde von geringerer Bedeutung. Nur dem eigentlichen Pylom kommt eine stärkere Beeinflussung des Gesammtorganismus zu, es führt zu Korrelationen. Die wesentlichste ist die Streckung der Hauptaxe, die Thiere werden monaxon; es entsteht auch wohl am anderen Pole eine Pylombildung. Die erste Axenungleichheit führt zu weiteren, zur amphitecten und eudipleuren Grundform. Die ächte Spirale, ebenfalls eine Folge von Pylombildung, kommt nicht den eigentlichen Radiolarien zu, um so mehr den Thalamophoren, deren plumpe Kalkschalen sich zu denen der Schwestergruppe verhalten wie ein Holzbalkenwerk zu leichter Eisenconstruction. So dehnt sich der Vergleich von selbst auf die verschiedensten Rhizopodengehäuse aus. —

Die zahlreichen Abbildungen sind so, dass man stets erst in der Erklärung nachsehen muss, ob man eine neue Originalzeichnung oder eine Copie von Haeckel vor sich hat, und das sagt genug. Eine Kritik scheint aus mehreren Gründen nicht angezeigt, theils weil nur wenige sich in das grosse Material vertiefen mögen, theils weil die Deductionen bei der Durchsichtigkeit eben dieses Materials den Stempel der Klarheit an sich tragen, theils und nicht zum wenigsten, weil die Arbeit unter den Augen des Meisters selbst zu Stande gekommen ist.

Dr. H. Simroth.

Bulletin de l'association pour la protection des plantes. Fondée à Genève le 29. Janvier 1883. Nr. 7. Genève 1889.

Die vor sechs Jahren von 32 Theilnehmern gegründete Gesellschaft zum Schutze der Alpenflanzen hatte am Schlusse des vergangenen Jahres bereits 530 Mitglieder. Hervorgegangen war die Gründung der Gesellschaft aus der bekannten Thatsache, dass in manchen Gegenden im Laufe der Zeit einige Pflanzenarten ganz verschwunden oder ausgerottet sind. Herbeigeführt wird dies durch sammelnde Botaniker, die, wenn sie eine Kolonie seltener Pflanzen gefunden haben, gewöhnlich die ganze Kolonie einsammeln, um nachher Handel damit zu treiben. Dann tragen die Kräutersammler zur Ausrottung mancher Pflanzen bei und schliesslich auch die Touristen. In welchem Masse es von letzteren geschieht, kann man oft genug beobachten. Schon wenn die Städter eine Landpartie unternehmen, dann werden gewöhnlich die ersten Blumen, die man antrifft abgerissen und als Sträusse mitgenommen. Bald jedoch verwelken sie und werden dann weggeworfen. Nach Hause werden sie nur selten mitgenommen, weil sie als Ballast schliesslich zu lästig

werden. Wo die Städter gewesen sind, sieht man daher auch überall Blumen umherliegen. Aehnlich ist es auch in den besuchteren Theilen der Alpen. Die Pflanzen können dann keine Samen tragen und sind in Folge dessen dem Aussterben ausgesetzt. Dieser Verwüstung entgegen zu arbeiten, ist die genannte Gesellschaft eifrig bemüht. Mitglied derselben kann jeder werden, wer sich überhaupt für die Erhaltung seltener einheimischer Pflanzen interessirt und gegen die Ausrottung derselben ankämpfen will. Jedes Mitglied entrichtet einen Jahresbeitrag von 2 Franken oder eine einmalige Abfindungssumme von 40 Franken. Die Gesellschaft hat ihren Sitz in Genf und giebt Berichte heraus, von denen einige in dieser Zeitung bereits Erwähnung gefunden haben.

Der vorliegende neueste Bericht No. 7 trägt, den Prinzipien der Gesellschaft entsprechend, einen internationalen Charakter. Die Einleitung bilden Mittheilungen über das Gedeihen der Gesellschaft und ein Bericht über geschäftliche Angelegenheiten. Dann folgt eine Abhandlung von H. Fischer-Sigwart in deutscher Sprache: „Beiträge zur Ausbreitung der Pflanzenschutzidee in der Schweiz“. Nun kommt ein Artikel von A. D. Webster in englischer Sprache: „Der Schutz unserer seltenen englischen Pflanzen“. Die übrigen Abhandlungen sind französisch geschrieben. So z. B. Mittheilungen über botanische Excursionen aus der Umgebung von Lissabon und aus verschiedenen Alpentheilen. Ueber die Anlage von botanischen Schongärten in den Alpen. Ueber die Varietäten von Alpenmohn, Papaver alpinum L. etc. Eine Abbildung stellt die Zirbelkiefer dar, welche ausserdem durch ein hübsches Gedicht gefeiert wird. Unter Anderem wird auch berichtet, dass es gelungen ist, das „Edelweiss“ durch Ausstreuen von Samen in den Apenninen anzusiedeln, wo es früher nicht vorkam. Der deutsche Name „Edelweiss“ ist übrigens unverändert in die französische Sprache übergegangen, denn in dem vorliegenden Hefte wird er im französischen Texte ausschliesslich gebraucht, wenn diese Pflanze erwähnt wird.

Die Gesellschaft beabsichtigt aber keineswegs dem Publikum die Bekanntschaft und den Umgang mit Alpenpflanzen zu entziehen, sondern vielmehr durch Kulturen in eigens dazu angelegten Gärten immer mehr zu erleichtern. Wenn man nämlich Pflanzen aus dem Hochgebirge in niedere Regionen verpflanzt, so kommen sie bekanntlich nicht gut fort, weil die Standortsverhältnisse zu verschieden sind. Wenn man aber dieselben Arten in der Niederung aus Samen erzieht, so gedeihen sie sehr gut, weil sie gleich von Jugend an an den neuen Standort gewöhnt werden. Daher gelingt es auch ohne Schwierigkeit, in Norddeutschland z. B. „Edelweiss“ zu kultiviren. Die ganze Pflanze nimmt in der Niederung allerdings ein etwas anderes Aussehen an.

Dieser gemeinnützigen Bestrebungen wegen ist der Gesellschaft ein freudiges Gedeihen zu wünschen. Gärtner und Gartenfreunde, Botaniker, Land- und Forstwirthe werden in den von der Gesellschaft herausgegebenen Berichten manche interessante Mittheilung finden. Das 7. Heft trägt ein aus dem Spanischen entnommenes Motto, welches etwa folgenden Sinn hat: „Wenn Du die Bedeutung der Pflanzenwelt begreifen willst, so stelle Dir die Erde ohne Pflanzen vor. Dieser Vergleich wird Dich erschrecken, denn es folgt ihm unmittelbar die Idee des Todes“.

Anmeldungen zum Beitritt zur Gesellschaft oder sonstige Anfragen sind an M. H. Correvon, Präsident der Gesellschaft in Genf zu richten.

Dr. F. Heyer.

Literatur.

Anfragen wegen Aufnahme von **Aufsätzen** in diese Zeitschrift, von Mittheilungen für das Vereins-Correspondenzblatt und wegen Redactionsangelegenheiten bitten wir an **Professor Dr. O. Luedecke,** Halle-Saale, Zinksgarten 8 zu richten.

Halle a. S., Gebauer-Schwetschke'sche Buchdruckerei.

Zeitschrift
für
Naturwissenschaften.

Originalabhandlungen und Berichte.

Herausgegeben

im Auftrage des naturwissenschaftlichen Vereins
für Sachsen und Thüringen

von

Geh. Bergrath **Dunker**.
Freiherr **von Fritsch**, Prof. in Halle. Prof. Dr. **Garcke** in Berlin.
Prof. Dr. **Knoblauch**, Geh. Reg.-Rath,
Präsident der Leopoldinischen Academie der Naturforscher in Halle.
Geh. Rath Professor Dr. **Leuckart** in Leipzig.
Prof. Dr. **Luedecke** in Halle, Prof. Dr. **E. Schmidt** in Marburg
und Professor Dr. **Zopf** in Halle.

Der ganzen Reihe LXII. Band.
Vierte Folge. Achter Band.
Zweites Heft.

Ausgabe für Vereinsmitglieder.

Halle a. S.
Verlag von Tausch & Grosse.
1889.

Preis pro Jahrgang (6 Hefte): 16 Mark.

Inhalt.

Originalaufsatz.

Berichte.

Ueber Cholin und verwandte Verbindungen.

Das Cholin oder Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd ist in der Neuzeit in einer grossen Anzahl von Pflanzenextracten vermuthlich als Spaltungsproduct des Lecithins, einer Verbindung von Glycerinphosphorsäure mit Cholin und Fettsäuren, aufgefunden worden. Nach längerem Stehen in wässriger Lösung wird das Cholin durch Wasserabspaltung in Neurin oder Trimethylvinylammoniumhydroxyd verwandelt, wie es unter anderem auch der Fall ist bei der zeitweilig medicinisch gegen Diphtheritis angewendeten Cholinlösung. Diese Umwandlung geht schneller vor sich, wie J. Weiss[1]) nachgewiesen hat, durch die Thätigkeit von Mikroorganismen, z. B. der Heubacterien. Auf die Thätigkeit dieser Lebewesen ist wohl auch das Auftreten des Neurins in faulem Fleisch, in alter Wurst, in faulem Käse u. s. w. zurückzuführen. Da das Cholin: $\underset{OH}{\underset{|}{N}}(CH^3)^3 \cdot CH^2 - CH^2 \cdot OH$ mit einfacher Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der Seitenkette sich physiologisch völlig wirkungslos erweist, das Neurin $\underset{OH}{\underset{|}{N}}(CH^3)^3 \cdot CH = CH^2$ mit der doppelten Bindung dagegen starke curareartige Intoxikations-

---

1) J. Weiss: Zeitschrift für Naturwissenschaft. Bd. 60, S. 221. 1887.

erscheinungen hervorruft, das Muscarin, welches durch Oxydation mit starker Salpetersäure aus dem Cholin entsteht, in dem zwar die Kohlenstoffatome nur einfach gebunden sind, jedoch nach jetziger Annahme zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom sich befinden, noch grössere Giftigkeit besitzt, so habe ich auf Veranlassung und unter Leitung meines verehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. E. Schmidt, es unternommen, Abkömmlinge des Cholins und Neurins darzustellen, um auf diese Weise Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung zu konstatiren. In Sonderheit habe ich mein Augenmerk darauf gerichtet, eine Verbindung mit dreifacher Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der Seitenkette zu gewinnen, sowie ein Isocholin der Zusammensetzung $N(CH3)^3 \cdot CHOH — CH^3$ darzustellen.

$$\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{N}}(CH3)^3 \cdot CHOH — CH^3$$

Herr Professor Dr. H. Meyer will die Freundlichkeit haben, die von mir dargestellten und im Nachfolgenden beschriebenen Verbindungen auf ihre physiologische Wirkung zu untersuchen, worüber später Bericht erstattet werden soll.

Reindarstellung des Trimethylamins.

Da ich zu meinem nachher zu beschreibenden Ausgangsproduct reiner Trimethylaminlösung benöthigte, versuchte ich aus dem käuflichen Trimethylaminchlorhydrat auf minder kostspielige Weise wie J. Weiss das Trimethylamin zu gewinnen, freilich mit negativem Resultate. Letzterer führt zwei Methoden an, indem er erstens das nebeneinander im käuflichen Trimethylaminchlorhydrat vorkommende Trimethylamin, sowie das Dimethylamin und Methylamin durch Behandlung mit Jodmethyl in Tetramethylammoniumjodid überführte, welches bei nicht zu hoher Temperatur mittelst Bleioxyd zerlegt wurde, zweitens indem er durch Zusatz von Jodjodkaliumlösung zu der mit Salzsäure angesäuerten, wässrigen Trimethylaminchlorhydratlösung ein Perjodid des Trimethylamins darstellte, welches mit Kalihydrat unter schwacher Erwärmung zersetzt wurde.

Ich unterwarf das käufliche Trimethylaminchlorhydrat in konzentrirter wässriger Lösung nach der Neutralisation mit Salpetersäure mit einer genügenden Menge Kaliumnitrit der Destillation. Salpetrige Säure wirkt auf das vorhandene Methylamin derartig ein, dass der Stickstoff frei wird, und Methylalkohol und Wasser gebildet werden, auf das Dimethylamin, dass Nitrosodimethylamin entsteht, welche Producte überdestilliren, während das Trimethylamin nicht angegriffen wird. Nachdem die Einwirkung der salpetrigen Säure beendet war, wurde das Trimethylamin durch Kalilauge ausgetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgefangen, woraus das Platindoppelsalz dargestellt wurde. Das Salz der ersten Krystallisation erwies sich als fast reiner Platinsalmiak:

0,2080 g des Platinsalzes lieferten 0,0922 g = 44,32 % Pt

Gefunden:	Berechnet für $(NH^4Cl)^2 + PtCl^4$:
Pt: 44,32 %	43,85 %.

Auch das Salz der zweiten Krystallisation schien noch mit Platinsalmiak verunreinigt zu sein, da 0,6908 g 0,2726 g = 39,46 % Pt lieferten.

Gefunden:	Berechnet für $[N(CH3)^3HCl]^2 + PtCl^4$:
Pt: 39,46 %	36,87 %.

Nach diesen Erfahrungen, welche darauf hinweisen, dass das käufliche Trimethylaminchlorhydrat neben den Chlorhydraten verschiedener Aminbasen auch Chlorammonium enthält, wurde ersteres zunächst mit Alkohol ausgezogen, wobei der Salmiak ungelöst bleibt. Von dieser Lösung destillirte ich den Alkohol ab und zog den jetzt verbliebenen Rückstand abermals mit Alkohol aus. Diese Lösung befreite ich wiederum durch Destillation vom Alkohol und unterwarf einen Theil des Rückstandes mit Kaliumnitrit der Destillation. Das zurückbleibende salzsaure Trimethylamin wurde durch Kalilauge zersetzt, und das entweichende Trimethylamin in Salzsäure aufgefangen, woraus das Platindoppelsalz hergestellt wurde. Auch letzteres war nicht als reines Trimethylaminplatinchlorid anzusprechen, weil der Platingehalt sich als ein viel zu hoher erwies, vielmehr als ein Gemisch aus Platinsalmiak und Trimethylaminplatin-

chlorid, sodass durch die Behandlung mit Kaliumnitrit auch eine Zersetzung des Trimethylamins unter Bildung von Ammoniak vor sich zu gehen scheint. 0,4746 g dieses Platindoppelsalzes lieferten nämlich 0,1982 g = 41,76 % Pt.

0,3642 g gaben 0,1444 g = 39,64 % Pt.

Gefunden:		Berechnet für $[N(CH^3)^3 HCl]^2 + PtCl^4$.
I.	II.	
Pt.: 41,76 %	39,64 %	36,87 %.

Zu den nachstehenden Versuchen verwendete ich 33 % alkohol. Trimethylaminlösung, die aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen wurde, und im Preise nicht höher zu stehen kommt, als eine nach den erwähnten Weiss'schen Methoden dargestellte Trimethylaminlösung.

Trimethylaminäthylenbromid.

Als Ausgangsproduct meiner Untersuchungen benutzte ich das von A. W. Hofmann dargestellte und beschriebene Additionsproduct aus Aethylenbromid und Trimethylamin von der Zusammensetzung $N(CH^3)^3 \cdot C^2H^4Br$ (mit Strich von N zu Br: $\overset{|}{Br}$).

Hofmann[1]) berichtet darüber Folgendes: „Bringt man Trimethylamin und Aethylenbibromür in alkoholischer oder wässriger Lösung zusammen, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaction der beiden Körper auf einander statt. Digerirt man die Mischung ein paar Tage lang, so geht die Reaction vollständig zu Ende. Schneller erreicht man das Ziel, wenn man die beiden Körper in ein Glasrohr einschliesst und die Mischung dann auf 46—50° erhitzt. Die Temperatur darf nicht höher sein, und das Aethylenbibromür ist im Ueberschuss anzuwenden. Es scheidet sich dabei ein weisses krystallinisches Salz aus, dessen Menge zunimmt, bis die Flüssigkeit sauer zu reagiren anfängt. Man destillirt das überschüssige Aethylenbibromür ab und dunstet, weil das entstandene Salz in Wasser leicht löslich ist, den Rückstand in der Retorte zur Trockene, wäscht ihn mit kaltem Alkohol und lässt ihn ein paar Mal

1) Chem. Centralblatt 1858. 913.

aus der Lösung in absolutem Weingeist krystallisiren. Dieser Körper ist Trimethylbromäthylammoniumbromür $N(CH^3)^3C^2H^4Br^2$ und bildet sich offenbar durch einfache Vereinigung von einem Aequivalent Bromäthylen und einem Aequivalent Trimethylamin. Das Brom ist in dieser Verbindung in zwei verschiedenen Formen enthalten. Silberlösung fällt daraus nur die Hälfte als Bromsilber aus, die andere Hälfte wird selbst beim Kochen nicht niedergeschlagen. Anders verhält es sich bei der Behandlung mit Silberoxyd, welches sämmtliches Brom ausscheidet. Filtrirt man dann ab und fügt Salzsäure im Ueberschuss zu, so giebt Platinchloridlösung ein oktaëdrisches Salz, das in kaltem Wasser schwer, besser in heissem Wasser löslich ist. Auch die Goldchloridlösung erzeugt ein Doppelsalz. Diese beiden haben die Zusammensetzung:

$$[N(CH^3)^3C^2H^3Cl]^2 + PtCl^4$$
$$N(CH^3)^3C^2H^3Cl + AuCl^3.“$$

Das nach Angabe Hofmanns von mir dargestellte Additionsproduct aus 33 % alkoholischer Trimethylaminlösung und Aethylenbromid bildete nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol weisse, glänzende Blättchen, welche völlig luftbeständig sind und bei 230° schmelzen. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich und krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdunsten in grossen, farblosen, tafelförmigen Krystallen des monoklinen Systems, welche kein Krystallwasser enthalten.

Verhalten des Trimethylaminäthylenbromids gegen Chlorsilber.

Zum Vergleich mit später zu beschreibenden Abkömmlingen einer mit dem Hofmann'schen Körper isomeren Verbindung erachtete ich es für nothwendig, aus diesem Trimethylaminäthylenbromid die Platin- und Golddoppelsalze darzustellen, indem die wässrige Lösung des Trimethylaminäthylenbromids in der Kälte mit überschüssigem Chlorsilber einige Zeit digerirt und die resultirende, vom Bromsilber befreite Lösung eingedampft wurde. Es verblieb ein farbloser, sehr hygroskopischer Krystallbrei, welchen ich

in salzsäurehaltigem Wasser auflöste und zum Theil mit Platinchlorid-, zum Theil mit Goldchloridlösung versetzte.

Trimethylbromaethylammoniumplatinchlorid:

$$\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^4Br \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4.$$

Den auf Zusatz von Platinchloridlösung erhaltenen, hellgelben Niederschlag krystallisirte ich aus kochendem, salzsäurehaltigem Wasser um und erhielt nun ein feinkörniges Krystallmehl, welches aus kleinen gelben Oktaëdern bestand, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt bei 248—249°.

0,7168 g des bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben 0,1878 g = 26,19 % Pt.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^4Br \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4$:
Pt: 26,19 %	26,23 %.

Trimethylbromaethylammoniumgoldchlorid:

$$\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^{3\cdot 3}C^2H^4Br \\ | \\ Cl \end{array}\right] + AuCl^3.$$

Der mit Goldchloridlösung aus der mit Salzsäure angesäuerten, wässrigen Lösung des Trimethylbromäthylammoniumchlorids entstandene Niederschlag bildete nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser rothe, in kaltem Wasser wenig lösliche, prismatische Krystalle, welche bei 193° schmelzen.

0,8340 g dieses bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,3234 g = 38,78 % Au.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^4Br \\ | \\ Cl \end{array}\right] + AuCl^3$:
Au: 38,78 %	38,84 %.

Durch die Behandlung mit Chlorsilber wird demnach in dem Trimethylaminäthylenbromid, wie bereits Hofmann

angiebt, nur das am Stickstoff befindliche Bromatom durch ein Chloratom ersetzt, dagegen nicht das am Kohlenstoff gebundene Bromatom.

Verhalten des Trimethylaminäthylenbromids gegen Silbernitrat.

Silbernitrat fällt in der Kälte, wie bereits erwähnt, aus dem Trimethylaminäthylenbromid nur das am Stickstoff gebundene Brom aus. Bei der Titration mit $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung erforderten 0,7172 g dieser Verbindung 29,0 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung entsprechend 0,2320 g = 32,34 % Br.

Gefunden: Berechnet für $N(CH^3)^3 \cdot C^2H^4Br$:
(mit Br am N)

Gefunden:	Berechnet:
Br: 32,34 %	32,39 %.

Hofmann giebt zwar an, dass durch Kochen mit Silbernitrat das zweite am Kohlenstoff gebundene Bromatom nicht eliminirt werden könne, was mich um so mehr überraschte, als Baeyer, wie nachher ausgeführt werden wird, aus einer analog zusammengesetzten jodhaltigen Verbindung auch das zweite Jodatom entfernt hat, und S. Gabriel[1]) aus dem von ihm dargestellten Bromäthylaminbromhydrat durch stundenlanges Kochen mit Silbernitrat Oxäthylaminnitrat erhalten hat.

Nach längerem Kochen der wässrigen Lösung des Trimethylaminäthylenbromids mit überschüssigem Silbernitrat bemerkte ich bald, dass sich noch weiter Silberbromid abschied. Es schien mir daher von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob das Silbernitrat in gleicher Weise wie das Silberoxyd das zweite Bromatom am Kohlenstoff als Bromwasserstoff unter Bildung von Trimethylvinylammoniumnitrat abspalten, oder ob an Stelle des Bromatomes eine Hydroxylgruppe eintreten würde, sodass dann Trimethyloxäthylammoniumnitrat entstehen müsste.

Zu diesem Zwecke wurde durch Zusatz eines Moleküles Silbernitrat zu einem Molekül Trimethylaminäthylenbromid zunächst das eine Bromatom eliminirt, die Lösung vom ab-

1) S. Gabriel: Berichte 1888 p. 2666.

geschiedenen Silberbromid abfiltrirt und dann zum Filtrat ein zweites Molekül Silbernitrat gefügt. Die nicht allzu verdünnte Flüssigkeit, welche anfangs kaum sauer reagirte, wurde so lange unter möglichstem Abschluss des Lichtes gekocht, als noch Silberbromid ausfiel, welches von Zeit zu Zeit abfiltrirt wurde. Um aus 5 g Trimethylamináthylenbromid das Brom vollständig auszufällen, war ungefähr achttägiges Kochen erforderlich. Je mehr Silberbromid ausfiel, desto stärker wurde die saure Reaction von gebildeter freier Salpetersäure. Den geringen Ueberschuss von Silbernitrat entfernte ich durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und setzte dann zu der klaren, eingedampften, Salzsäure im Ueberschuss enthaltenden Flüssigkeit Platinchloridlösung. Es fiel noch eine kleine Menge eines schwer löslichen, bromhaltigen Platinsalzes aus, welches abfiltrirt wurde, während aus der Mutterlauge durch Alkoholzusatz ein hellgelbes Platinsalz gefällt wurde, welches sich nach dem Auswaschen mit Alkohol in salzsäurehaltigem Wasser leicht und völlig löste. Nach dem Eindampfen und Erkalten schieden sich ziemlich grosse Krystalle aus, welche ich nochmals aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirte. Ich erhielt jetzt grosse, orangefarbige, monokline Tafeln, welche die characteristische Form des Trimethyloxäthylammoniumplatinchlorides oder des Cholinplatinchlorides, sowie auch den Schmelzpunkt desselben bei 233—234° zeigten.

0,1560 g dieses Platinsalzes lieferten 0,0492 g = 31,54 % Pt.

Gefunden: Berechnet für $\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3 \cdot C^2H^4OH \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4$:

Pt: 31,54 % 31,60 %.

Es kann also aus dem Trimethylamináthylenbromid durch anhaltendes Kochen mit Silbernitrat auch das zweite Bromatom eliminirt werden, an dessen Stelle dann eine Hydroxylgruppe eintritt, sodass hierdurch eine neue synthetische Darstellungsmethode des in der Natur so häufig vorkommenden Cholins: $\begin{array}{l} N(CH^3)^3 \cdot C^2H^4OH \\ | \\ OH \end{array}$ gefunden ist.

Der Prozess dürfte nach folgenden Gleichungen verlaufen:

a) $N(CH^3)^3C^2H^4Br + AgNO^3 =$
|
Br

$N(CH^3)^3C^2H^4Br + AgBr.$
|
NO^3

b) $N(CH^3)^3 \cdot C^2H^4Br + AgNO^3 + H^2O =$
|
NO^3

$N(CH^3)^3 \cdot C^2H^4OH + AgBr + HNO^3.$
|
NO^3

Verhalten des Trimethylaminäthylenbromids gegen Brom.

Ueber das Verhalten des Trimethylaminäthylenbromids gegen Brom lagen bisher keine Angaben vor; es schien mir jedoch interessant zu sein, zu untersuchen, ob auch diese Verbindung in ähnlicher Weise wie die noch zu beschreibenden Abkömmlinge derselben unter Anlagerung zweier Bromatome ein Perbromid liefern würde.

Ich fügte daher zu der Lösung des Trimethylaminäthylenbromids in Alkohol Brom im Ueberschuss, worauf sich sofort schwere, goldglänzende Krystallblättchen abschieden, welche mit wenig kaltem Alkohol abgespült und über Aetzkalk getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle wurde bei 147—148° gefunden. In kaltem Alkohol ist diese Verbindung unlöslich; beim Kochen mit Alkohol tritt eine Zersetzung ein, indem zwar das Salz gelöst wird, beim Erkalten aber weisse Blättchen auskrystallisirten, unter denen nur wenige, gelbgefärbte Nadeln sich befanden. Beim Kochen mit Wasser löste sich das Salz allmählich unter Abspaltung von Brom auf. Aus dieser wässrigen Lösung krystallisirten beim freiwilligen Verdunsten grosse farblose Krystalle aus, welche völlig dem ursprünglichen Trimethylaminäthylenbromid glichen. Das erwähnte Perbromid wurde auch erhalten, wenn ich Brom zu dem in Chloroform suspendirten Trimethylaminäthylenbromid,

worin dasselbe unlöslich ist, fügte und es vierundzwanzig Stunden damit in Berührung liess. Eine Bestimmung des Bromgehaltes dieses Perbromides wurde ausgeführt durch Erhitzen der Verbindung mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180°.

0,3270 g gaben 0,6058 g AgBr = 0,2578 g = 78,84 % Br.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^4Br^2 + 2Br$:
Br.: 78,84 %	78,62 %.

Es hat sich also unter obigen Bedingungen ein Perbromid gebildet, indem sich dem Trimethylaminäthylenbromid noch zwei Atome Brom angelagert haben und eine Verbindung der Formel: $N(CH^3)^3C^2H^4Br^2 + 2Br$ entstanden ist. Dieses Perbromid zeigte sich im Gegensatz mit den später zu beschreibenden Perbromiden so beständig, dass selbst nach längerem Aufbewahren kaum der Geruch nach abgespaltenem Brom wahrzunehmen war.

Salze des Trimethylvinylammoniumhydroxydes.

Wie ich bereits erwähnt habe, werden durch Behandlung des Trimethylaminäthylenbromides mit feuchtem Silberoxyd beide Bromatome abgespalten. Das Bromatom am Kohlenstoff tritt als Bromwasserstoff aus, während zwischen den beiden Kohlenstoffatomen eine doppelte Bindung eintritt. Die entstehende freie Base ist das Trimethylvinylammoniumhydroxyd oder Neurin:

$$\underset{\displaystyle Br}{\overset{}{N}}(CH^3)^3C^2H^4Br + Ag^2O = \underset{\displaystyle OH}{N}(CH^3)^3CH = CH^2 + 2AgBr.$$

Diese freie Base zersetzt sich beim Stehen bald, schneller noch beim Erwärmen, unter Abspaltung von Trimethylamin.

Trimethylvinylammoniumplatinchlorid.

$$\left[\underset{\displaystyle Cl}{N}(CH^3)^3C^2H^3\right]^2 + PtCl^4.$$

Ich sättigte einen Theil des Trimethylvinylammoniumhydroxydes mit Salzsäure und erhielt beim Eindampfen ein

sehr hygroskopisches Chlorid, welches in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich war.

Zur Identificirung bezüglich Differencirung von anderen, im Laufe dieser Untersuchung erhaltenen Platinsalzen stellte ich aus diesem Chloride durch Zusatz von Platinchloridlösung zu der wässrigen, salzsäurehaltigen Lösung desselben das bereits von A. W. Hofmann beschriebene Platindoppelsalz her, welches in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich war, und nach dem Umkrystallisiren in kleinen Oktaëdern erhalten wurde, welche bei 213—214° schmolzen.

0,2974 g dieses bei 100° getrockneten Platinsalzes lieferten 0,0998 g = 33,55 % Pt.

Gefunden: Berechnet für $\left[\begin{matrix} N(CH^3)^3C^2H^3 \\ | \\ Cl \end{matrix}\right]^2 + PtCl^4$:

Pt: 33,55 % 33,56 %.

Nach Angabe von J. Weiss[1]) kann das bromwasserstoffsaure Salz des Trimethylvinylammoniumhydroxyds auch erhalten werden durch Einleiten von Vinylbromid in alkoholische Trimethylaminlösung. Ich stellte in gleicher Weise wie Weiss das Vinylbromid nach dem von Glöckner[2]) angegebenen Verfahren aus Aethylenbromid und alkoholischer Kalilauge dar und leitete dasselbe in gut abgekühlte 33 % alkoholische Trimethylaminlösung. Die so erhaltene Lösung wurde längere Zeit in einer Druckflasche auf 40—50° erwärmt, jedoch verblieb nach dem Abdunsten im Wasserbade nur ein geringer öliger, gelbgefärbter Rückstand, welcher in Wasser gelöst und mit Chlorsilber digerirt wurde. Die eingedampfte Lösung säuerte ich mit Salzsäure an und versetzte sie mit Platinchloridlösung; es schieden sich beim freiwilligen Verdunsten zwar einige Krystalle aus, die aber keineswegs die Form des Trimethylvinylammoniumplatinchlorides zeigten.

---

1) J. Weiss: Inauguraldissertation 1887.

2) Glöckner: Annalen Supplem. 7, 109.

Trimethylvinylammoniumbromid:

$$\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^3 \\ | \\ Br. \end{array}$$

Zur Darstellung des bisher noch nicht beschriebenen Trimethylvinylammoniumbromides wurde ein anderer Theil der wässrigen Lösung des durch Silberoxyd aus dem Trimethylaminäthylenbromid freigemachten Trimethylvinylammoniumhydroxydes mit Bromwasserstoffsäure gesättigt. Bei starker Konzentration färbte sich die Lösung violett. Der nach dem Verdunsten verbliebene Rückstand wurde einige Male aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt, wodurch ein farbloses, warzenförmig gruppirtes Salz erhalten wurde, welches wie das Chlorid stark hygroskopisch war und sich sowohl in Wasser wie in Alkohol leicht löste. In Aether ist diese Verbindung unlöslich, so dass sie aus alkoholischer Lösung durch Aether ausgefällt werden kann. Der Schmelzpunkt dieses Trimethylvinylammoniumbromids liegt bei 193°. Eine Bestimmung des Bromgehaltes führte ich durch Tritration mit $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung aus.

0,3070 g gebrauchten 18,5 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung = 0,1480 g = 48,21 % Br.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^3$ | Br:
Br: 48,21 %	48,19 %.

Trimethylvinylammoniumjodid:

$$\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^3 \\ | \\ J. \end{array}$$

Ein weiterer Theil der Lösung des Trimethylvinylammoniumhydroxydes wurde mit farbloser Jodwasserstoffsäure gesättigt. Die Lösung, welche sich beim Eindampfen bräunte, wurde zur Trockene verdunstet, und der verbliebene Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten farblose, völlig luftbeständige Krystallnadeln, welche in Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen färben

sich die Krystalle bei etwa 180° gelb, um bei 196° zu schmelzen.

0,6600 g dieses Trimethylvinylammoniumjodids gaben 0,7265 g AgJ = 0,3926 g = 59,48 % J.

0,6190 g derselben Verbindung gaben 0,6798 g AgJ = 0,3674 g = 59,35 % J.

	Gefunden:		Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^3$: ǀ J.
	I.	II.	
J:	59,48 %	59,35 %	59,62 %.

Das Cholin oder Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd geht, wie bereits erwähnt, unter Abspaltung von Wasser leicht in die Vinylbase, das Neurin, über. Ich habe nun zunächst versucht, die dabei eintretende doppelte Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen der Vinylgruppe: — $CH = CH^2$ wieder zu lösen, was sowohl durch Anlagerung von zwei Bromatomen, wie auch von Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und unterchloriger Säure gelungen ist; durch eine derartige Behandlung geht dann die Vinylbase wieder in Abkömmlinge des Trimethyloxäthylammoniumhydroxyds über, indem in letzterer Verbindung sowohl die Hydroxylgruppe wie auch ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Brom, Jod oder Chlor ersetzt sind.

Verhalten des Trimethylvinylammoniumbromids und des Trimethylvinylammoniumchlorids gegen Brom.

Besonders leicht ist die Lösung der doppelten Bindung durch Behandlung mit Brom zu bewerkstelligen. Zu diesem Zwecke setzte ich zu der Lösung des Trimethylvinylammoniumbromides in Alkohol bis zur intensiven Braunfärbung Brom zu, worauf sich nach längerem Stehen einige gelbgefärbte Krystalle abschieden. Die Lösung verdampfte ich im Wasserbade zur Trockene, wobei ein braungefärbter Rückstand verblieb, welcher in heissem Alkohol sich nur langsam löste. Aus der Lösung krystallisirten nach dem Erkalten farblose Nadeln aus, welche ich nochmals aus Alkohol umkrystallisirte. Aus der Mutterlauge schieden sich nach vorsichtigem Ueberschichten mit Aether nach

einiger Zeit noch lange farblose Nadeln aus. Die Krystalle sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in sternförmig gruppirten, farblosen Blättchen. Das Salz bräunt sich bei höherer Temperatur und schmilzt bei 165°. Der Bromgehalt wurde durch Fällung mit Silbernitrat in der Kälte ermittelt, wobei nur das am Stickstoff gebundene Brom gefällt wird.

0,2762 g dieser Verbindung gaben 0,1588 g AgBr = 0,06756 g = 24,46 % Br.

Gefunden: Berechnet für $N(CH^3)^3 \cdot CHBr - CH^2Br$:
$\quad\quad\quad\quad |$
$\quad\quad\quad\quad Br.$

Br: 24,46 % 24,54 %.

Die doppelte Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen der Vinylgruppe: $- CH = CH^2$ ist also durch Anlagerung zweier Bromatome gelöst, sodass die neue Verbindung als Trimethyldibromäthylammoniumbromid zu bezeichnen wäre.

Perbromid des Trimethyldibromäthylammoniumbromids.

Zur Prüfung, ob dieses Trimethyldibromäthylammoniumbromid die Fähigkeit besitzt, ein Perbromid zu bilden, suspendirte ich fein zerriebenes Trimethylvinylammoniumbromid in etwas Chloroform, worin dasselbe nicht löslich ist, und fügte dazu einen Ueberschuss von Brom. Es schied sich sofort eine rothbraune, ölige, schwere Flüssigkeit ab, welche nach einigem Stehen in der Kälte blättrig krystallinisch erstarrte, während das Chloroform sich wieder heller färbte. Die ausgeschiedene, rothbraune Krystallmasse wurde mit etwas Chloroform abgespült, zwischen Filtrirpapier gepresst und über Aetzkalk getrocknet. Dieselben Krystalle wurden auch durch Zusatz von Brom zu einer konzentrirten, wässrigen Lösung von Trimethylvinylammoniumbromid erhalten, wobei sich die Lösung nach jedesmaligem Zusatz von Brom anfangs gelblich trübte, bald sich aber wieder heller färbte, zugleich rothbraune Krystalle abscheidend, welche auf weiteren Bromzusatz sich noch vermehrten. Die Bestimmung

des Bromgehaltes wurde durch Fällung mit Silbernitrat in der Kälte ausgeführt, wobei ausser dem freien, angelagerten Brom wiederum nur das am Stickstoff gebundene Brom gefällt wird.

0,4996 g obiger Verbindung gaben 0,5821 g AgBr = 0,2477 g = 49,58 % Br.

Gefunden: Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^3Br^2 + 2Br$.
$\quad|$
Br.

	Gefunden	Berechnet
Br:	49,58 %	49,38 %.

Es ist also auch hier wieder zunächst die doppelte Bindung in der Vinylgruppe durch zwei Bromatome gelöst, ausserdem aber hat sich ein Perbromid gebildet, indem sich dem Trimethyldibromäthylammoniumbromid noch zwei Bromatome angelagert haben. Dieses Perbromid schmilzt schon bei 73°. Nach längerem Aufbewahren wird Brom abgespalten, was auch der Fall ist beim Erwärmen mit Alkohol und Wasser, sodass das oben beschriebene Trimethyldibromäthylammoniumbromid gebildet wird.

In gleicher Weise wie das Trimethylvinylammoniumbromid habe ich auch das Trimethylvinylammoniumchlorid sowohl in alkoholischer, als auch in wässriger Lösung und in Chloroform suspendirt mit Brom behandelt. Aus der mit Brom versetzten alkoholischen Lösung schieden sich beim langsamen Verdunsten über Aetzkalk farblose Krystallwarzen ab, welche aus heissem Alkohol mehrfach umkrystallisirt wurden. Die resultirenden farblosen Nadeln schmolzen bei 164°.

0,7434 g dieser Verbindung lieferten bei der Fällung mit Silbernitrat in der Kälte 0,4305 g AgBr = 0,1832 g = 24,64 % Br.

Gefunden: Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^3Br^2$
$\quad|$
Br.

	Gefunden	Berechnet
Br:	24,64 %	24,54 %.

Aus der wässrigen Lösung des Trimethylvinylammoniumchlorides schied sich auf Zusatz von Brom, nachdem eine gelbliche Trübung eingetreten war, eine ölige, rothbraun gefärbte Flüssigkeit aus, welche nach Verlauf einiger

Stunden krystallinisch erstarrte. Letzterer Prozess vollzog sich auch auf Zusatz von Brom zu dem in Chloroform suspendirten Salz.

0,5554 g dieser rothbraunen Krystalle, welche bei 73° schmolzen, lieferten 0,6484 g AgBr = 0,2759 g = 49,67 % Br.

	Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^3Br^2 + 2Br$ (N–Br)
Br:	49,67 %	49,38 %.

Es wirkt also das Brom sowohl auf das Trmethylvinylammoniumbromid, wie auf das Trimethylvinylammoniumchlorid in gleicher Weise ein unter Aufhebung der doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der Vinylgruppe und Bildung eines Perbromides durch Anlagerung zweier Bromatome. In dem Trimethylvinylammoniumchloride wird gleichzeitig noch das am Stickstoff gebundene Chloratom durch ein Bromatom ersetzt.

Verhalten des Trimethyldibromäthylammoniumbromids gegen Chlorsilber.

Da Silbernitrat in der Kälte aus dem Trimethyldibromäthylammoniumbromid nur das Brom am Stickstoff ausfällt, so war anzunehmen, dass durch Behandlung dieser Verbindung mit Chlorsilber nur dieses Bromatom durch Chlor ersetzt werden würde, also das Chlorid des Trimethyldibromäthylammoniumhydroxyds entstehen müsste.

Trimethyldibromäthylammoniumchlorid:

$$N(CH^3)^3CHBr - CH^2Br$$
$$\begin{array}{l}|\\ Cl.\end{array}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich das Trimethyldibromäthylammoniumbromid in Wasser und digerirte die Lösung in der Kälte einige Zeit mit überschüssigem Chlorsilber. Der gelblich gefärbte Rückstand der vom Brom- und Chlorsilber abfiltrirten und eingedampften Lösung wurde in wenig heissem Alkohol gelöst, woraus nach dem Erkalten einige farblose Krystallwarzen auskrystallisirten,

während der grösste Theil erst auf Zusatz von Aether in farblosen Nadeln ausfiel. Dieses Chlorid ist, wenn auch kaum hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Eine Chlorbestimmung wurde sowohl massanalytisch, wie auch gewichtsanalytisch ausgeführt.

0,4354 g erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung 15,4 ccm, entsprechend 0,05467 g = 12,55 % Cl.

0,4874 g lieferten 0,2452 g AgCl = 0,06066 g = 12,44 % Cl.

Gefunden:		Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^3Br^2$: | Cl.
I.	II.	
Cl: 12,55 %	12,44 %	12,61 %

Aus diesem Trimethyldibromäthylammoniumchloride habe ich ausserdem das Platin- und Golddoppelsalz dargestellt.

Trimethyldibromäthylammoniumplatinchlorid:

$$\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^3Br^2 \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4.$$

Das in Wasser gelöste Trimethyldibromäthylammoniumchlorid wurde mit Salzsäure angesäuert und zum Theil mit Platinchloridlösung versetzt. Ich erhielt einen hellgelben Niederschlag, welcher aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurde. Das Platinsalz resultirte in orangefarbigen Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich sind und bei 220° schmelzen.

0,5550 g dieses bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben 0,1192 g = 21,48 % Pt.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^3Br^2 \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4$:
Pt: 21,48 %	21,64 %.

Trimethyldibromäthylammoniumgoldchlorid:

$$N(CH^3)^3 C^2H^3Br^2 + AuCl^3.$$
$$|$$
$$Cl$$

Zu einem anderen Theil der mit Salzsäure angesäuerten, wässrigen Lösung des Trimethyldibromäthylammoniumchlorides sezte ich Goldchloridlösung, wodurch ebenfalls ein hellgelber Niederschlag ausfiel. Dieses Golddoppelsalz bildete nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser goldgelbe, glänzende Blättchen, welche in kaltem Wasser auch wenig, in heissem leichter löslich sind. Dieses Trimethyldibromäthylammoniumgoldchlorid, welches bei 216° schmilzt, erleidet, wenn es längere Zeit dem Lichte ausgesetzt wird, unter Braunfärbung eine Zersetzung.

0,4536 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1524 g = 33,59 % Au.

Gefunden: Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^3Br^2 + AuCl^3$:
$$|$$
$$Cl$$

Au: 33,59 % 33,58 %.

Verhalten des Trimethyldibromäthylammoniumbromids gegen Silberoxyd und alkoholische Kalilauge.

Da ich aus dem Trimethylaminäthylenbromid, welches auch aufgefasst werden kann als Trimethylmonobromäthylammoniumbromid, durch feuchtes Silberoxyd das Brom eliminiren konnte, wobei dann eine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen eintrat, versuchte ich auch eine gleiche Behandlung mit dem Trimethyldibromäthylammoniumbromid. Hierbei trat jedoch schon in der Kälte ein intensiver Trimethylamingeruch auf. Diese tiefergehende Zersetzung wurde sehr beschleunigt, wenn das Gemisch aus Trimethyldibromäthylammoniumbromid in wässriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd nur gelinde erwärmt wurde, wobei sich an den Gefässwandungen ein starker Silberspiegel abschied. Die schnelle Zersetzung ist um so bemerkenswerther, als bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf diese Verbindung erstere nur Bromwasserstoff abspaltend wirkt. Zu letzterem Zwecke löste ich eine gewogene Menge des

Trimethyldibromäthylammoniumbromids in absolutem Alkohol auf und fügte dazu soviel alkoholische Kaliumhydroxydlösung, dass auf ein Molekül des Salzes ein Molekül Kaliumhydroxyd zur Einwirkung kommt. Es schied sich bei dieser Operation sofort Bromkalium ab, welches abfiltrirt wurde. Die neutral reagirende Lösung verdampfte ich im Wasserbade zur Trockene und zog den Rückstand mehrfach mit warmem Alkohol aus. Aus der jetzt erhaltenen Lösung schieden sich nach vorsichtigem Ueberschichten mit Aether nach einiger Zeit farblose, seidenglänzende Blättchen aus, welche in Alkohol und namentlich in Wasser leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 146—147°. Eine Bestimmung des Bromgehaltes wurde ausgeführt durch Einschmelzen des Salzes mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure und Erhitzen auf 180°.

0,3082 g gaben 0,4738 g AgBr = 0,2016 g = 65,41 % Br.

Gefunden: Berechnet für $N(CH^3)^3 \cdot CH = CHBr$ (mit Br am N)

	Gefunden	Berechnet
Br:	65,41 %	65,31 %.

Durch die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge ist, unter Berücksichtigung der bei der Analyse des Platin- und Golddoppelsalzes und des Bromadditionsproductes erzielten Daten, aus dem Trimethyldibromäthylammoniumbromid zunächst Bromwasserstoff ausgetreten nach folgender Gleichung:

$$\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{N}}(CH^3)^3CHBr - CH^2Br + KOH = \underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{N}}(CH^3)^3CH = CHBr + KBr + H^2O,$$

während, wie ersichtlich, zwischen den beiden Kohlenstoffatomen eine doppelte Bindung eingetreten, also wieder ein Abkömmling der Vinylbase gebildet ist, welcher als Trimethylmonobromvinylammoniumbromid zu bezeichnen wäre.

Dieses Trimethylmonobromvinylammoniumbromid wurde behufs Darstellung des Gold- und Platindoppelsalzes in wässriger Lösung in der Kälte mit überschüssigem Chlorsilber digerirt und die vom Brom- und Chlorsilber abfiltrirte

Lösung im Wasserbade zur Trockene verdampft, wonach ein sehr hygroskopischer Rückstand verblieb. Derselbe wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und theils mit Goldchlorid-, theils mit Platinchloridlösung versetzt.

Trimethylmonobromvinylammoniumgoldchlorid:

$$\underset{\displaystyle \mathrm{Cl}}{\overset{}{\mathrm{N}}}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\mathrm{N(CH^3)^3 \cdot C^2H^2Br + AuCl^3.}$$

N(CH³)³ · C²H²Br + AuCl³.
|
Cl.

Im ersteren Falle fiel ein in Wasser ziemlich schwer löslicher Niederschlag aus, welcher nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser in goldgelben, glänzenden Prismen resultirte, welche bei 223° schmolzen.

0,2422 g des bei 100° getrockneten Goldsalzes lieferten 0,0938 g = 38,73% Au.

Gefunden:	Berechnet für $\mathrm{N(CH^3)^3 \cdot C^2H^2Br + AuCl^3}$ (N–Cl)
Au: 38,73%	38,99%.

Trimethylmonobromvinylammoniumplatinchlorid:

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{N(CH^3)^3\,C^2H^2Br}\\ |\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right]^2 + \mathrm{PtCl^4}.$$

Der auf Zusatz von Platinchloridlösung aus der mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung des Trimethylmonobromvinylammoniumchlorides entstandene Niederschlag wurde ebenfalls aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Ich erhielt, namentlich beim freiwilligen Verdunsten, grössere, wohlausgebildete Säulen, welche in Wasser leichter als das obige Goldsalz löslich sind und bei 202° schmelzen.

0,3464 g des bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben 0,0918 g = 26,50% Pt.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{matrix}\mathrm{N(CH^3)^3\,C^2H^2Br}\\ |\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right]^2 + \mathrm{PtCl^4}$:
Pt: 26,50%	26,37%.

Verhalten des Trimethylmonobromvinylammoniumbromids gegen Brom.

Um zu untersuchen, ob die doppelte Bindung in dem Trimethylmonobromvinylammoniumbromide bei der Behandlung mit Brom in ähnlicher Weise wieder gelöst würde, wie in dem Trimethylvinylammoniumbromid durch Aufnahme zweier Bromatome und eventuellen Bildung eines Perbromides, brachte ich das Trimethylmonobromvinylammoniumbromid mit Chloroform zusammen, in dem es sich beim Erwärmen auflöste. Dieser noch warmen Lösung setzte ich einen Ueberschuss von Brom zu, worauf sich ein öliges, rothbraunes Liquidum abschied, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Ich versuchte diese rothbraune Krystallmasse, nachdem ich sie mit etwas Chloroform abgewaschen hatte, über Aetzkalk zu trocknen; sie zerfloss jedoch schon nach ganz kurzer Zeit zu einer stark nach Brom riechenden Flüssigkeit. Es hatte sich auch hier offenbar ein Perbromid gebildet, welches sich aber sehr wenig beständig erwies. Diese braune Flüssigkeit löste ich in wenig heissem Alkohol auf; beim Erkalten krystallisirten farblose Nadeln aus, welche leicht in Wasser und heissem Alkohol sich lösten, dagegen in kaltem Alkohol wenig löslich waren. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 152°.

Die Bestimmung des Bromgehaltes wurde ausgeführt durch Einschmelzen und Erhitzen des Salzes mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure auf 180°.

0,2482 g gaben 0,4601 g AgBr = 0,1957 g = 78,85 % Br.

Gefunden: Berechnet für $N(CH^3)^3CHBr - CHBr^2$ (mit Br am N):

	Gefunden	Berechnet
Br.	78,85 %	79,01 %.

Es ist also in dem Trimethylmonobromvinylammoniumbromid durch Anlagerung zweier Bromatome an die Kohlenstoffatome der Vinylgruppe die doppelte Bindung gelöst und ein Trimethyltribromäthylammoniumbromid: $N(CH^3)^3$ (mit Br am N) $CHBr - CHBr^2$ entstanden.

Verhalten des Trimethylmonobromvinylammoniumbromids gegen alkoholische Kalilauge.

Um zu untersuchen, ob aus dem Trimethylmonobromvinylammoniumbromid auch noch das am Kohlenstoff befindliche Bromatom als Bromwasserstoff eliminirt werden könnte, sodass dann die Gruppe $-C \equiv CH$ verbleiben würde, löste ich eine gewogene Menge von Trimethylmonobromvinylammoniumbromid in absolutem Alkohol auf und setzte dazu abermals eine derartig berechnete Menge alkoholischer Kaliumhydroxydlösung, dass auf ein Molekül Trimethylmonobromvinylammoniumbromid zwei Moleküle Kaliumhydroxyd einwirken konnten, um auf diese Weise direct die freie Base zu erhalten. Es schied sich hierbei ebenfalls Bromkalium ab und resultirte eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche eigenthümlich senfölartig roch. Der Geruch wurde noch intensiver, wenn die Operation in der Wärme vorgenommen wurde.

Trimethylacetenylammoniumplatinchlorid:

$$\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3 \cdot C \equiv CH \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4.$$

Die Lösung der nach obigen Angaben erhaltenen Base wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, worauf noch eine geringe Menge Chlorkalium ausfiel. Auf Zusatz von Platinchloridlösung fiel aus dem Filtrat ein hellgelber Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen mit Alkohol in salzsäurehaltigem Wasser sich sehr leicht löste. Beim Eindampfen dieser wässrigen Lösung erhielt ich grosse, gut ausgebildete, orangefarbige Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 218° nach vorhergehender Braunfärbung schmelzen. In der letzten stark eingedampften Mutterlauge, welche naturgemäss viel Salzsäure enthielt, erschienen hellgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln, in welchen vielleicht durch Anlagerung von Salzsäure ein Theil der mehrfachen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen gelöst war; doch war die Menge dieses Salzes zu gering, um mit Erfolg eine Bestimmung des Platingehaltes ausführen zu können.

0,6980 g des obigen, bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben 0,2350 g = 33,67 % Pt.

$$\text{Gefunden: Berechnet für } \left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C \equiv CH \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4:$$

Pt: 33,67 % 33,79 %.

Dieser Platingehalt würde zwar auch annähernd auf Trimethylvinylammoniumplatinchlorid, welches 33,56 % Pt erfordert, stimmen, doch unterscheidet sich dieses Trimethylacetenylammoniumplatinchlorid vom Trimethylvinylammoniumplatinchlorid od. Neurinplatinchlorid durch seinen höheren Schmelzpunkt und namentlich durch seine leichte Löslichkeit in kaltem Wasser, sodass also thatsächlich wohl anzunehmen ist, dass nochmals eine Abspaltung von Bromwasserstoff aus der Seitenkette des Trimethylmonobromvinylammoniumbromides stattgefunden hat, gleichzeitig jedoch die freie Base entstanden ist nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} N(CH^3)^3CH = CHBr \\ | \\ Br \end{array} + 2KOH = \begin{array}{l} N(CH^3)^3 \cdot C \equiv CH \\ | \\ OH \end{array} + 2KBr + H^2O.$$

Trimethylacetenylammoniumgoldchlorid:

$$\begin{array}{l} N(CH^3)^3 \cdot C \equiv CH + AuCl^3. \\ | \\ Cl \end{array}$$

Um auch das Golddoppelsalz dieser Verbindung darzustellen, zerlegte ich einen Theil des Trimethylacetenylammoniumplatinchlorids mit Schwefelwasserstoff und fügte zu der durch Erwärmen von Schwefelwasserstoff befreiten, vom Schwefelplatin abfiltrirten, aber nur wenig eingedampften Lösung Goldchloridlösung. Das Golddoppelsalz schied sich nach dem Erkalten in goldgelben, federbartartig gruppirten Krystallnadeln ab, welche in kaltem Wasser schwer löslich waren, aber aus heissem, schwach salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden konnten. Der Schmelzpunkt des Trimethylacetenylammoniumgoldchlorides lag bei 245°.

0,2822 g dieses bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,1310 g = 46,42 % Au.

Gefunden: Berechnet für $N(CH^3)^3 \cdot C \equiv CH + AuCl^3$:
$\quad | \\ \quad Cl$

Au: 46,42 % 46,47 %.

Um zur Anstellung des physiologischen Versuches ein passendes Material zu gewinnen, zerlegte ich wiederum einen Theil des Platindoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und liess die etwas eingedampfte Lösung des Chlorides zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure längere Zeit über Aetzkalk stehen, um auf diese Weise möglichst die Einwirkung der Salzsäure auf das Chlorid unter Lösung der dreifachen Bindung zu verhindern.

Verhalten des Trimethylvinylammoniumjodides gegen Jodwasserstoff.

Weiter versuchte ich nun die Lösung der doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der Vinylgruppe in dem Trimethylvinylammoniumhydroxyd durch Anlagerung von Jodwasserstoff. Es waren hier zwei Möglichkeiten gegeben, indem einmal das Jodatom in die α-Stellung, also eine Verbindung der Formel:

$$\begin{array}{l} N(CH^3)^3 CHJ - CH^3 \\ | \\ OH \end{array}$$

sich bildete, oder in die β-Stellung eintrat, sodass eine Verbindung:

$$\begin{array}{l} N(CH^3)^3 CH^2 - CH^2J \\ | \\ OH \end{array}$$

entstehen musste.

Um diese Untersuchung anzustellen, leitete ich in die wässrige, auf 0° abgekühlte Lösung des Trimethylvinylammoniumjodides gasförmigen Jodwasserstoff bis zum starken Rauchen ein. Einen Theil dieser Lösung liess ich über Aetzkalk langsam verdunsten, wobei ich eine durch freies Jod violett gefärbte Krystallmasse erhielt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Nadeln

bildete. Die ausgeführte Jodbestimmung ergab, dass das Trimethylvinylammoniumjodid unverändert geblieben war:

0,2248 g gaben 0,2480 g AgJ = 0,1340 g = 59,61 %. J.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^3$: (mit J am N)
J: 59,61 %	59,62 %.

Den Rest der mit Jodwasserstoff gesättigten Lösung erhitzte ich mehrere Stunden in einer Druckflasche im Wasserbade auf 100°. Diese Lösung dampfte ich im Wasserbade ein und krystallisirte den Rückstand aus heissem Alkohol um. Es resultirten farblose Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht, weniger in kaltem Alkohol löslich waren. Beim Erhitzen färbten sich die Krystalle bei 184 bis 186° intensiv braun, ohne einen festen Schmelzpunkt zu zeigen. Um eine Bestimmung des Jodgehaltes auszuführen, versetzte ich die Lösung einer abgewogenen Menge dieser Verbindung mit Silbernitratlösung; es schied sich jedoch nur sehr wenig Jodsilber ab, während der grösste Theil in Lösung gehalten wurde und erst theilweise beim starken Verdünnen mit Wasser ausfiel. 0,1163 g wurden mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt und lieferten 0,1596 g AgJ = 0,08625 g = 74,17 % J.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^3HJ$ (mit J am N)
J: 74,17 %	74,48 %.

Die doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der Vinylgruppe ist demnach durch Anlagerung von Jodwasserstoff, und zwar schon beim Erhitzen mit demselben auf 100°, gelöst.

Zur Identificirung bezüglich Differencirung von dem gleich zu beschreibenden, von Baeyer dargestellten Trimethylmonojodäthylammoniumjodid stellte ich zunächst die Gold- und Platindoppelsalze dar. Ich behandelte die wässrige Lösung obiger Verbindung in der Kälte mit überschüssigem Chlorsilber und fügte zu einem Theil der vom

Jod- und Chlorsilber befreiten Lösung, welche eingedampft und mit Salzsäure angesäuert wurde, Platinchloridlösung.

Trimethylmonojodaethylammoniumplatinchlorid:

$$\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3\,C^2H^3HJ \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4.$$

Den entstandenen Niederschlag krystallisirte ich aus heissem salzsäurehaltigem Wasser um und erhielt kleine, orangefarbige Krystalle, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei 218° schmelzen.

0,6490 g dieses, bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben 0,1508 g = 23,24% Pt.

Gefunden: Berechnet für $\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3\,C^2H^3HJ \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4$:

Pt: 23,24% 23,28%.

Trimethylmonojodaethylammoniumgoldchlorid:

$$\begin{array}{l} N(CH^3)^3\,C^2H^3HJ + AuCl^3. \\ | \\ Cl \end{array}$$

Zu der anderen Hälfte der wässrigen Lösung des Trimethylmonojodäthylammoniumchlorides setzte ich nach dem Ansäuern mit Salzsäure Goldchloridlösung und krystallisirte den entstandenen Niederschlag aus kochendem salzsäurehaltigem Wasser um. Dieses Golddoppelsalz bildete jetzt goldgelbe, glänzende, dünne Blättchen, welche in Wasser schwer löslich sind und bei 202° schmelzen. Dem Lichte ausgesetzt tritt nach längerer Zeit unter Braunfärbung eine Zersetzung ein.

0,2334 g dieses bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,0832 g = 35,64% Au.

Gefunden: Berechnet für $\begin{array}{l} N(CH^3)^3\,C^2H^3HJ + AuCl^3: \\ | \\ Cl \end{array}$

Au: 35,64% 35,53%.

Verhalten des Trimethylmonojodäthylammoniumjodids gegen Silbernitrat.

Da es mir gelungen war, aus dem Hofmann'schen Körper, dem Trimethylaminäthylenbromid: $\underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{N}}(CH^3)^3C^2H^4Br$, durch Kochen mit Silbernitrat auch das Bromatom am Kohlenstoff zu eliminiren, wofür eine Hydroxylgruppe eingetreten war, versuchte ich dasselbe bei diesem Trimethylmonojodäthylammoniumjodid. Würde in dieser Verbindung das Jodatom sich in der α-Stellung befinden, und der Prozess in derselben Weise verlaufen, so müsste ich ein Isocholin der Formel: $\underset{\mathrm{OH}}{\mathrm{N}}(CH^3)^3 \cdot CHOH - CH^3$ erhalten, würde dagegen das Jodatom in die β-Stellung eingetreten sein, die Verbindung also völlig dem Hofmann'schen Körper entsprechen, so müsste Cholin:

$$\underset{\mathrm{OH.}}{\mathrm{N}}(CH^3)^3 \cdot CH^2 - CH^2OH$$ entstehen.

Nachdem ich zuvor aus einer gewogenen Menge des Trimethylmonojodäthylammoniumjodids das am Stickstoff gebundene Jod durch Zusatz einer berechneten Menge von Silbernitrat ausgefällt hatte, fügte ich zu der filtrirten Lösung abermals ein zweites Molekül Silbernitrat und kochte nun so lange, als noch Jodsilber sich abschied, welches von Zeit zu Zeit abfiltrirt wurde. Schon nach anderthalbtägigem Kochen war dieser Punkt erreicht. Um den geringen Ueberschuss von Silbernitrat zu entfernen, versetzte ich die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure, dampfte die filtrirte Lösung etwas ein, und stellte durch Zusatz von Salzsäure und Platinchloridlösung das Platinsalz her. Den entstandenen hellgelben Niederschlag krystallisirte ich aus heissem Wasser um und erhielt ein in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches, feinkörniges Platinsalz, welches bei 220^0, zwar nicht sehr gleichmässig, zu schmelzen anfing.

0,2396 g des bei 100^0 getrockneten Doppelsalzes gaben 0,0694 g = 28,97 % Pt.

Dieser Platingehalt stimmt weder auf Trimethyloxäthylammoniumplatinchlorid noch auf Trimethylvinylammoniumplatinchlorid. Es schien vielmehr noch eine kleine Menge eines jodhaltigen Platinsalzes beigemengt zu sein, worauf auch schon das ungleichmässige Schmelzen hinwies.

Ich führte deshalb eine zweite Platinbestimmung aus mit dem aus der Mutterlauge resultirenden Salze, welches kleine oktaëdrische Krystalle bildete, die bei 216°, also annähernd dem Schmelzpunkt des Neurinplatinchlorides, schmolzen.

0,1468 g des bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben 0,0492 g = 33,52 % Pt.

Gefunden: Berechnet für $\left[\begin{matrix} N(CH^3)^3 \cdot C^2H^3 \\ | \\ Cl \end{matrix}\right]^2 + PtCl^4$:

Pt: 33,52 % — 33,56 %

Es ist also aus diesem Trimethylmonojodäthylammoniumjodid durch Kochen mit Silbernitrat weder Cholin noch Isocholin entstanden, vielmehr ist wiederum Jodwasserstoff nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} N(CH^3)^3C^2H^3HJ \\ | \\ J \end{matrix} + 2AgNO^3 = \begin{matrix} N(CH^3)^3C^2H^3 \\ | \\ NO^3 \end{matrix} + 2AgJ + HNO^3$$

ausgetreten, sodass das Ausgangsprodukt: Trimethylvinylammoniumhydroxyd zurückgebildet ist.

Verhalten des Trimethyloxäthylammoniumchlorids gegen Jodwasserstoff.

Nach Angabe Baeyers erhält man ein Trimethylmonojodäthylammoniumjodid durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Trimethyloxäthylammoniumchlorid. Baeyer[1]) berichtet darüber Folgendes: „Erhitzt man eine möglichst konzentrirte Lösung von salzsaurem Neurin (worunter salzsaures Cholin oder Trimethyloxäthylammoniumchlorid zu verstehen ist) mit dem mehrfachen Volumen konzentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor in einer

1) Annalen der Chemie und Pharm. 140, p. 306.

zugeschmolzenen Röhre einige Stunden auf 120—150° C., so erhält man nach dem Erkalten eine beträchtliche Menge grosser, farbloser, prismatischer Krystalle, deren Analyse die Formel $NC^5H^{13}J^2$ ergiebt. Diese Verbindung ist in kochendem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, und krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in schweren, glänzenden, undeutlich ausgebildeten Krystallen, die eine gewisse Aehnlichkeit mit Jodkalium besitzen. Kali fällt dieselben aus der wässrigen Lösung in weissen Flocken, welche krystallinisch werden. Das Jod ist in dieser Verbindung in zwei verschiedenen Formen enthalten; salpetersaures Silber fällt aus der wässrigen Lösung derselben nur das eine Jod heraus, während eine jodhaltige Basis in Lösung bleibt. Bei längerem Erhitzen wird dagegen auch dieses zweite Jod gefällt. Frisch gefälltes Chlorsilber ersetzt ebenfalls nur das eine Jod durch Chlor, wenn man die wässrige Lösung der Verbindung in der Kälte damit digerirt. Die von Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Versetzen mit Platinchlorid einen gelben schweren Niederschlag, der aus kleinen oktaëdrischen Krystallen besteht. Diese in Wasser sehr schwer lösliche Verbindung lieferte bei der Analyse Zahlen, welche der Formel: $NC^5H^{13}JClPtCl^2$ entsprechen. Mit frischgefälltem Silberoxyd in der Wärme digerirt verliert die Jodverbindung beide Atome Jod und liefert eine Basis, welche mit Platinchlorid und Salzsäure eine sehr leicht lösliche Verbindung bildet und sich in allen Stücken wie das Neurin verhält. Uebrigens lieferte dieser Platinsalmiak Zahlen, welche der Formel: $NC^{10}H^{26}OCl^2, Pt^2Cl^4$ entsprechen."

Um diese Verbindung aus dem Trimethyloxäthylammoniumchlorid darzustellen, leitete ich gasförmigen Jodwasserstoff in eine konzentrirte Lösung desselben bis zum starken Rauchen. Einen Theil der erhaltenen Lösung erhitzte ich in einer Druckflasche längere Zeit im Wasserbade auf annähernd 100°, verdampfte zur Trockene und krystallisirte den Rückstand aus Alkohol um. Die erhaltenen Krystalle besassen jedoch einen Jodgehalt, welcher dem des Trimethyloxäthylammoniumjodids entspricht.

0,5474 g gaben 0,5556 g AgJ = 0,3003 g = 54,86 % J.

Gefunden: Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^4OH$:
|
J

J: 54,86 % 54,97 %.

Bei 100° wird also im Trimethyloxäthylammoniumchlorid nur das Chloratom am Stickstoff durch Jod ersetzt.

Der Rest der mit Jodwasserstoff gesättigten Lösung des Trimethyloxäthylammoniumchlorides wurde nunmehr im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° erhitzt, wonach sich beim Erkalten lange, nadelförmige Krystalle ausschieden, welche die von Baeyer angegebenen Eigenschaften besassen.

0,3064 g dieser Verbindung lieferten bei der Fällung mit Silbernitrat in der Kälte, wobei das am Stickstoff gebundene Jod als Jodsilber gefällt wird, 0,2106 g AgJ = 0,1138 g = 37,14 % J.

Gefunden: Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^4J$:
|
J

J: 37,14 % 37,24 %.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 231°.

Zum Vergleich mit dem Gold- und Platindoppelsalze des aus dem Trimethylvinylammoniumjodid erhaltenen Trimethylmonojodäthylammoniumjodides stellte ich mir aus dem zuletzt besprochenen Trimethylmonojodäthylammoniumjodid die entsprechenden Doppelsalze her.

Trimethylmonojodaethylammoniumchlorid:

$N(CH^3)^3C^2H^4J.$
|
Cl

Die Lösung des Baeyer'schen Trimethylmonojodäthylammoniumjodids behandelte ich in der Kälte mit überschüssigem Chlorsilber. Ich erhielt beim Eindampfen der vom Jod- und Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit lange, seidenglänzende, farblose Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei 260° noch nicht schmelzen.

Aus der wässrigen, salzsäurehaltigen Lösung dieses Chlorides stellte ich durch Zusatz von Platinchlorid- und Goldchloridlösung das bereits von Baeyer erwähnte Platin- und Golddoppelsalz dar.

Trimethylmonojodaethylammoniumplatinchlorid:

$$\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^4J \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4:$$

Das Platinsalz bildete nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser kleine, gelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle, welche bei 221—222° schmolzen.

0,7912 g dieses bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben 0,1844 g = 23,31 % Pt.

Gefunden: Berechnet für $\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^4J \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4$:

Pt: 23,31 % — 23,28 %.

Trimethylmonojodaethylammoniumgoldchlorid:

$$\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^4J + AuCl^3. \\ | \\ Cl \end{array}$$

Das Golddoppelsalz bildete nach dem Umkrystallisiren aus heissem salzsäurehaltigem Wasser goldgelbe, glänzende, dünne Blättchen, welche in kaltem Wasser sehr wenig löslich waren, dem Lichte ausgesetzt eine Zersetzung erlitten und bei 193° schmolzen.

0,3866 g dieses bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,1378 g = 35,64 % Au.

Gefunden: Berechnet für $\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^4J + AuCl^3: \\ | \\ Cl \end{array}$

Au: 35,64 % — 35,53 %.

Verhalten des Trimethylmonojodäthylammoniumjodids (Baeyer) gegen Silbernitrat.

Auch dieses Trimethylmonojodäthylammoniumjodid behandelte ich in der oben beschriebenen Weise mit Silber-

nitrat, indem ich zunächst aus der wässrigen Lösung das eine Jodatom eliminirte und dann dieselbe mit einer berechneten Menge Silbernitrat kochte. Schon hierbei machte sich ein wesentlicher Unterschied bemerkbar insofern, als die Reaction weit langsamer verlief, als bei dem aus Trimethylvinylammoniumjodid dargestellten Trimethylmonojodäthylammoniumjodid. Bei dieser Operation machte ich die eigenthümliche Beobachtung, dass das aus der Lösung auf Zusatz von Salzsäure ausgefällte, nicht völlig ausgewaschene Chlorsilber sich mit Leichtigkeit in einem Ueberschuss von Salzsäure wieder löste, aus welcher Lösung es dann auf Zusatz von viel Wasser ausgefällt werden konnte. Die neu entstandene Verbindung muss also im Stande sein, mit Hülfe von Salzsäure Chlorsilber zu lösen. Nachdem ich auch hier den Rest des Silbernitrats aus der sehr stark verdünnten Lösung, was nach obiger Beobachtung nothwendig war, durch Salzsäure ausgefällt hatte, setzte ich zu der eingedampften, mit Salzsäure sauer gemachten Lösung Platinchlorid und fällte das sich vorläufig nicht ausscheidende Platindoppelsalz durch Zusatz von Alkohol aus. Dieses Salz löste sich bereits in der Kälte in salzsäurehaltigem Wasser und resultirte daraus beim freiwilligen Verdunsten in grossen, orangefarbigen, tafelförmigen Krystallen, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 234° schmelzen, sich also völlig wie Trimethyloxäthylammoniumplatinchlorid verhielten, worauf auch der gefundene Platingehalt hinwies.

0,2160 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0680 g = 31,48% Pt.

Gefunden: Berechnet für $\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^4OH \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4$:

Pt: 31,48% — 31,60%.

Verhalten des Trimethylmonojodäthylammoniumjodids gegen Silberoxyd.

Wie ich bereits erwähnt habe, giebt Baeyer an, dass, wenn das Trimethylmonojodäthylammoniumjodid in der Wärme mit Silberoxyd behandelt würde, alles Jod entfernt

und aus der Lösung auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid ein sehr leicht lösliches Platinsalz erhalten würde, von der Zusammensetzung:

$$NC^{10}H^{26}OCl^2, PtCl^4,$$

was der Formel des Cholinplatinchlorides entsprechen würde, obgleich Baeyer einen Platingehalt angiebt, welcher weder genau auf Cholin- noch auf Neurinplatinchlorid stimmt, der vielmehr in der Mitte liegt zwischen dem Platingehalte beider Verbindungen. Dieses scheinbar verschiedene Verhalten von dem Hofmann'schen Trimethylaminäthylenbromid veranlasste mich, diesen Versuch zu wiederholen, wobei ich fand, dass das entstehende Produkt, wie anzunehmen, Neurinplatinchlorid war. Zu diesem Zwecke löste ich das Trimethylmonojodäthylammoniumjodid in Wasser, fügte feuchtes Silberoxyd im Ueberschuss zu und erwärmte die Mischung einige Zeit im Wasserbade, wobei ein schwacher Trimethylamingeruch sich bemerkbar machte. Nachdem ich das Jodsilber abfiltrirt hatte, fügte ich Salzsäure bis zur sauren Reaction zu und erhielt aus der eingedampften Lösung auf Zusatz von Platinchloridlösung einen hellgelben Niederschlag, der aus heissem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurde. Das erhaltene Platinsalz bildete kleine Oktaëder, welche in kaltem Wasser schwer löslich waren und bei 212—214° schmolzen, sich also wie Neurinplatinchlorid verhielten.

0,3824 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1280 g = 33,47% Pt.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^3 \\ \vert \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4$:
Pt: 33,47%	33,56%.

Ich will in Kürze noch einmal die hauptsächlichsten Unterschiede zwischen den beiden isomeren Trimethylmonojodäthylammoniumjodiden rekapituliren: Das aus Trimethylvinylammoniumjodid dargestellte Trimethylmonojodäthylammoniumjodid ist in kaltem Wasser leicht löslich und bräunt sich bei 186°, ohne einen festen Schmelzpunkt zu zeigen. Das aus ihm dargestellte Platindoppelsalz schmilzt

bei 218°, das Golddoppelsalz bei 202°. Silbernitrat fällt beim Kochen das gesammte Jod aus, wobei Trimethylvinylammoniumnitrat gebildet wird.

Das aus Trimethyloxäthylammoniumchlorid dargestellte Trimethylmonojodäthylammoniumjodid ist in kaltem Wasser schwer löslich und schmilzt bei 231°. Das aus ihm dargestellte Platinsalz schmilzt bei 221—222°, das Golddoppelsalz bei 193°. Durch Kochen mit Silbernitrat wird das ganze Jod eliminirt und Trimethyloxäthylammoniumnitrat gebildet.

Diese wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Trimethylmonojodäthylammoniumjodiden sind dadurch erklärbar, dass die Stellung der Jodatome in beiden Verbindungen eine verschiedene ist. In dem aus Trimethylvinylammoniumjodid dargestellten Trimethylmonojodäthylammoniumjodid befindet sich das zweite Jodatom in der α-Stellung:

$$\begin{array}{l} N(CH^3)^3CH\underline{J} - CH^3, \\ | \\ J \end{array}$$

in dem aus Trimethyloxäthylammoniumchlorid dargestellten Körper in der β-Stellung:

$$\begin{array}{l} N(CH^3)^3CH^2 - CH^2\underline{J}. \\ | \\ J \end{array}$$

Erstere Verbindung enthält die unsymmetrische, als Aethyliden bezeichnete Gruppe:

$$\begin{array}{l} CH - CH^3, \\ \| \end{array}$$

letztere dagegen die symmetrische Aethylengruppe:

$$\begin{array}{ll} CH^2 - & CH^2, \\ | & | \end{array}$$ sodass die Verbindung:

$$\begin{array}{l} N(CH^3)^3CH\underline{J} - CH^3 \\ | \\ J \end{array}$$ als Trimethylaminäthylidenjodid, die Verbindung:

$$\begin{array}{l} N(CH^3)^3CH^2 - CH^2\underline{J} \\ | \\ J \end{array}$$ als Trimethylaminäthylenjodid bezeichnet werden könnte, welch letztere dem früher beschriebenen, von Hofmann dargestellten Additionsprodukt aus Trimethylamin und Aethylenbromid entspräche.

Verhalten des Aethylenjodids gegen Trimethylamin.

In ähnlicher Weise wie die Verbindung des Trimethylaminäthylenbromids durch Addition von Trimethylamin und Aethylenbromid resultirte, versuchte ich nun auch ein Additionsprodukt von Trimethylamin mit Aethylenjodid zu erhalten. Ich brachte zunächst Aethylenjodid mit 33% alkoholischer Trimethylaminlösung derartig zusammen, dass ersteres im Ueberschuss vorhanden war. Schon nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur setzten sich am Rande des Gefässes einige farblose Kryställchen an, welche ein anderes Aussehen zeigten, wie das Aethylenjodid. Ich erhitzte dann die Mischung in einer Druckflasche im Wasserbade auf 50° und erhielt bald, nachdem das Aethylenjodid in Lösung gegangen war, reichliche Mengen von etwas gelblich gefärbten Blättchen, worunter jedoch dunklere Nadeln sich befanden. Da dieses Produkt nur schwierig völlig in Alkohol löslich war, beim Zusammenbringen mit Wasser aber unter Abscheidung rother Flocken eine Zersetzung erlitt, erwärmte ich es nochmals einige Zeit mit Trimethylaminlösung auf 50°; es resultirte jetzt eine scheinbar gleichmässige Masse, bestehend aus gelblichen Blättchen, welche mit kaltem Alkohol abgespült wurden. 0,5106 g gaben bei der Fällung mit Silbernitratlösung in der Kälte 0,6306 g AgJ = 0,3408 g = 66,75% J.

Würde aus dem Additionsprodukt in gleicher Weise wie bei dem Trimethylaminäthylenbromid durch Silbernitrat in der Kälte nur ein Atom Jod abgespalten werden, so entspräche dies 37,24% J; würde das ganze Jod gefällt, so entspräche dies 74,48% J. Wäre das Aethylenjodid unverändert geblieben, so müsste es 90,07% J enthalten.

Die erhaltene Verbindung war in kaltem Alkohol kaum löslich, in heissem leichter, ebenso in Wasser. Aus beiden Lösungen schied sich aber weder beim Eindampfen noch beim freiwilligen Verdunsten ein einheitliches Produkt aus.

Ich liess nun Aethylenjodid mit alkoholischer Trimethylaminlösung, welche im Ueberschuss vorhanden war, einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter Abschluss des Lichtes in einer verschlossenen Flasche stehen. Die

ausgeschiedenen, fast farblosen Blättchen krystallisirte ich aus heissem Alkohol um und erhielt nun rein weisse Krystalle, welche in kaltem Alkohol fast unlöslich waren. In Wasser lösten sie sich ziemlich leicht auf, doch trat nach einigem Stehen, besonders aber beim Erwärmen, eine Braunfärbung ein, während gleichzeitig ein deutlicher Trimethylamingeruch sich bemerkbar machte.

Eine Jodbestimmung wurde ausgeführt durch Erhitzen mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180°.

0,3340 g obiger Verbindung gaben 0,4584 g AgJ = 0,2478 g = 74,19 % J.

0,3592 g gaben 0,4946 g AgJ = 0,2673 g = 74,41 % J.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$N(CH^3)^3C^2H^4J^2$:
J 74,19 %	74,41 %	74,48 %.

Beim Ausfällen des Jods mit Silbernitrat in der Kälte gaben 0,4400 g, 0,5360 g AgJ = 0,2896 g = 65,76 % J.

Bei der Fällung mit Silbernitrat in der Kälte wird augenscheinlich nicht das ganze Jod gefällt, dagegen mehr als die Hälfte. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wurde bei 212° gefunden.

Um auch aus diesem Additionsprodukt ein Platin- und Golddoppelsalz zu gewinnen, digerirte ich die wässrige Lösung dieser Verbindung einige Zeit mit überschüssigem Chlorsilber, ohne zu erwärmen, und fügte zu der filtrirten und eingedampften Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure theils Platin-, theils Goldchloridlösung zu.

Der Platinniederschlag wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt.

0,5044 g des bei 100° getrockneten Doppelsalzes gaben 0,1848 g = 36,63 % Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[N(CH^3)^3HCl]^2 + PtCl^4$:
Pt: 36,63 %	36,87 %.

Das erhaltene Platindoppelsalz ist demnach nur Trimethylaminplatinchlorid.

Ebenso ungünstige Resultate ergab die Analyse des

Golddoppelsalzes, welches auch nur als Trimethylamingoldchlorid anzusprechen ist.

0,4800 g des bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,2368 g = 49,33 % Au.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^3HCl + AuCl^3$:
Au: 49,33 %	49,33 %.

Diese dritte isomere Verbindung, welche mit keiner der vorher beschriebenen Körper übereinstimmt, scheint, wie namentlieh aus dem misslungenen Versuch, die Platin- und Golddoppelsalze darzustellen, hervorgeht, nur eine lockere Verbindung, vielleicht nur eine molekulare Zusammenlagerung von Trimethylamin und Aethylenjodid zu sein, aber durchaus nicht dem Hofmann'schen Trimethylaminäthylenbromid, wie anzunehmen wäre, zu entsprechen, da sie sich beim Zusammenbringen mit Wasser bereits in ihre Komponenten spaltet.

Verhalten des Trimethylvinylammoniumbromids gegen Bromwasserstoff.

In gleicher Weise wie mit Jodwasserstoff versuchte ich nun auch die Lösung der doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der Vinylgruppe in dem Trimethylvinylammoniumhydroxyd durch Bromwasserstoff. Hier waren naturgemäss dieselben beiden Möglichkeiten gegeben, dass das Bromatom entweder in die α-Stellung, also

$$\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{N}}(CH^3)^3CHBr — CH^3$$ gebildet würde,

oder in die β-Stellung einträte, also

$$\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{N}}(CH^3)^3CH^2 — CH^2Br$$ entstehen müsste.

Zu diesem Zwecke sättigte ich eine konzentrirte wässrige Lösung des Trimethylvinylammoniumbromides bei 0° mit gasförmigem Bromwasserstoff bis zum starken Rauchen. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen dampfte ich einen Theil dieser Lösung im Wasserbade ab, nahm den Rück-

stand mit heissem Alkohol auf und überschichtete die Lösung mit Aether. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten jedoch dieselbe hygroskopische Eigenschaft, wie das ursprüngliche Salz, sodass ich annehmen musste, dass der Bromwasserstoff in der Kälte wirkungslos geblieben war. Ein anderer Theil der mit Bromwasserstoff gesättigten Flüssigkeit wurde deswegen in einer Druckflasche sechs Stunden lang im Wasserbade auf 100° erhitzt. Die erkaltete, braungefärbte Lösung wurde im Wasserbade verdampft und der Rückstand in gleicher Weise wie oben aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystallblättchen waren auch jetzt noch stark hygroskopisch und die ausgeführte Brombestimmung ergab, dass das Trimethylvinylammoniumbromid unverändert geblieben war.

0,2456 g gaben 0,2774 g AgBr = 0,1180 g = 48,05 % Br.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^3$ (mit Br am N):
Br: 48,05 %	48,19 %.

Der Rest der bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigten Lösung wurde nunmehr im zugeschmolzenen Rohr auf 160—165° sechs Stunden lang erhitzt. Der Rückstand der eingedampften Lösung wurde in heissem Alkohol gelöst, woraus beim Erkalten etwas grau gefärbte Blättchen sich abschieden, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren völlig weiss wurden. Dieselben sind luftbeständig, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und in Wasser, woraus ich beim freiwilligen Verdunsten grosse, farblose Krystalle erzielte, welche bei 235° schmolzen. Silbernitrat fällt auch aus dieser Verbindung in der Kälte nur das am Stickstoff gebundene Brom aus.

0,4554 g dieses Salzes lieferten bei der Fällung mit Silbernitrat in der Kälte 0,3457 g AgBr = 0,1471 g = 32,30 % Br.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^3HBr$ (mit Br am N):
Br: 32,30 %	32,39 %.

Die doppelte Bindung zwischen den beiden Kohlen-

stoffatomen der Vinylgruppe $\begin{array}{l} CH = CH^2 \\ | \end{array}$ ist somit in der erwähnten Verbindung durch die Anlagerung von Bromwasserstoff gelöst und ein Trimethylmonobromäthylammoniumbromid $\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^4Br \\ | \\ Br \end{array}$ gebildet. Während jedoch der Jodwasserstoff sich schon bei 100° anlagert, war zu dieser Vereinigung ein Erhitzen auf 160° nothwendig.

Zur näheren Charakterisirung und Differencirung dieser Verbindung von dem Hofmann'schen Körper stellte ich mir zunächst das Platin- und Golddoppelsalz dar, indem ich die wässrige Lösung des Trimethylmonobromäthylammoniumbromids in der Kälte mit überschüssigem Chlorsilber behandelte und die vom Brom- und Chlorsilber abfiltrirte Lösung eindampfte, welche zu einem sehr hygroskopischen Krystallbrei erstarrte. Ich löste denselben in etwas salzsäurehaltigem Wasser und fügte zu einem Theil Platinchlorid-, zum anderen Goldchloridlösung.

Trimethylmonobromäthylammoniumplatinchlorid:

$$\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^3HBr \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4.$$

In beiden Fällen erhielt ich einen gelben Niederschlag, welcher aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurde. Als Platinsalz resultirten kleine orangefarbige Krystalle, welche in kaltem Wasser kaum löslich sind, und bei 254—255° schmelzen.

0,3936 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1036 g = 26,32 % Pt.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^3HBr \\ \vert \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4$:
Pt: 26,32 %	26,23 %.

Trimethylmonobromäthylammoniumgoldchlorid:

$$N(CH^3)^3C^2H^3HBr + AuCl^3.$$
$$\,|$$
$$Cl$$

Das Golddoppelsalz bildete nach dem Umkrystallisiren dünne, goldgelbe, glänzende Blättchen, welche in kaltem Wasser nur wenig löslich waren und bei 214—215° schmolzen.

0,2700 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1050 g = 38,89 % Au.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^3HBr + AuCl^3$: (Cl am N)
Au: 38,89 %	38,84 %.

In den beiden Golddoppelsalzen des Hofmann'schen Körpers und dieses Trimethylmonobromäthylammoniumbromids ist ein sehr wesentlicher Unterschied, sowohl in dem Schmelzpunkte als namentlich in dem Aussehen zu verzeichnen. Das erstere Goldsalz besitzt eine intensiv rothe Färbung und besteht aus prismatischen Krystallen, während das letztere in goldgelben, dünnen Blättchen krystallisirt.

Verhalten des Trimethyloxäthylammoniumchlorids gegen Bromwasserstoff.

Es musste interessant erscheinen, zu untersuchen, ob der Bromwasserstoff in ähnlicher Weise wie der Jodwasserstoff reducirend einwirkt auf das Trimethyloxäthylammoniumchlorid unter Bildung einer bromhaltigen Verbindung. Zu diesem Zwecke löste ich reines Trimethyloxäthylammoniumchlorid, dargestellt durch Addition von Trimethylamin und Aethylenchlorhydrin, Ueberführung dieses Additionsproduktes in das Platinsalz und Wiederzerlegung mit Schwefelwasserstoff nach Angabe von Wurtz[1]), in Bromwasserstoffsäure, die ich noch unter Abkühlung auf 0° mit gasförmigem Bromwasserstoff bis zum starken Rauchen sättigte. Diese Lösung wurde im zugeschmolzenen Rohr acht Stun-

---

1) Annalen d. Chem. u. Pharm. Suppl. 1866.

den lang auf 160—170° erhitzt, im Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt farblose, luftbeständige Krystallblättchen, welche in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Aus der wässrigen Lösung erhielt ich beim freiwilligen Verdunsten grosse, farblose Krystalle, welche sowohl im Schmelzpunkt, welcher bei 235° gefunden wurde, wie in der Form dem Salz glich, welches aus dem Trimethylvinylammoniumbromid durch Einwirkung von Bromwasserstoff resultirte. Der Bromgehalt wurde massanalytisch mit $^1/_{10}$N. Silbernitratlösung ermittelt, wobei wiederum nur das am Stickstoff gebundene Brom ausgefällt wird.

0,3184 g erforderten 12,8 ccm $^1/_{10}$N. Silbernitratlösung entsprechend 0,1024 g = 32,16 % Br.

	Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^3C^2H^4Br$:
		$\mid$ Br
Br:	32,16 %	32,39 %.

Es ist also thatsächlich unter obigen Bedingungen die Hydroxylgruppe in dem Trimethyloxäthylammoniumchlorid, sowie auch das am Stickstoff gebundene Chloratom durch Brom ersetzt worden nach beistehender Gleichung:

$$\underset{\mathrm{Cl}}{\overset{|}{N}}(CH^3)^3 . C^2H^4OH + 2HBr = \underset{\mathrm{Br}}{\overset{|}{N}}(CH^3)^3 . C^2H^4Br$$
$$+ H^2O + HCl,$$

so dass ein Trimethylmonobromäthylammoniumbromid entstanden ist, welches, wie bereits angeführt, grosse Aehnlichkeit besitzt mit der aus Trimethylvinylammoniumbromid erhaltenen Verbindung.

Zur näheren Charakterisirung dieses Trimethylmonobromäthylammoniumbromids stellte ich mir auch aus dieser Verbindung das Gold- und Platindoppelsalz dar, indem ich die wässrige Lösung in der Kälte mit Chlorsilber behandelte und zu einem Theil des vom Brom- und Chlorsilber befreiten und eingedampften Filtrates Platinchlorid-, zum anderen Theile Goldchloridlösung fügte. Der Schmelzpunkt des umkrystallisirten Platinsalzes liegt bei 254°.

0,6772 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1782 g = 26,31 % Pt.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{matrix}N(CH^3)^3C^2H^4Br \\ \vert \\ Cl\end{matrix}\right]^2 + PtCl^4$:
Pt: 26,31 %	26,24 %.

Der Schmelzpunkt des umkrystallisirten Goldsalzes liegt bei 215°.

0,2346 g dieses bei 100° getrockneten Doppelsalzes gaben 0,0910 g = 38,79 % Au.

Gefunden:	Berechnet für $\begin{matrix}N(CH^3)^3C^2H^4Br \\ \vert \\ Cl\end{matrix} + AuCl^3$:
Au: 38,79 %	38,81 %.

Beide Doppelsalze zeigen, was Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt anbetrifft, dieselben Eigenschaften wie das Platin- und Goldsalz, welche erhalten waren aus dem mit Bromwasserstoff behandelten Trimethylvinylammoniumbromid.

Verhalten des Trimethylmonobromäthylammoniumbromids gegen Silberoxyd und alkoholische Kalilauge.

Während das Trimethylaminäthylenbromid, wenn es mit Silberoxyd erwärmt wird, sehr bald nach Trimethylamin riecht, konnte das Trimethylmonobromäthylammoniumbromid, gleichgiltig ob erhalten aus dem Trimethylvinylammoniumbromid oder aus dem Trimethyloxäthylammoniumchlorid, längere Zeit mit Silberoxyd erwärmt werden, ohne dass der charakteristische Geruch nach Trimethylamin wahrgenommen werden konnte, noch rothes Lackmuspapier gebläut wurde. Um die durch die Einwirkung des Silberoxyds entstehenden Produkte zu isoliren, behandelte ich zunächst Trimethylmonobromäthylammoniumbromid in wässriger Lösung mit überschüssigem, feuchtem Silberoxyd längere Zeit in der Kälte, neutralisirte die so erhaltene Lösung der freien Base mit Salzsäure und stellte aus der eingedampften, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzten Lösung das Platinsalz dar. Dasselbe bildete nach dem

Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser kleine Krystalle, welche in kaltem Wasser kaum löslich waren. Der Schmelzpunkt wurde bei 253° gefunden.

0,9028 g des bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben 0,2464 g = 27,29 % Pt.

0,3830 g gaben 0,1044 g = 27,26 % Pt.

0,3946 g gaben 0,1066 g = 27,01 % Pt.

Eine Halogenbestimmung wurde derartig ausgeführt, dass ich das Salz mit chlorfreiem Natriumcarbonat in einem schwer schmelzbaren Glasrohr glühte, die vom Platin abfiltrirte Lösung mit Salpetersäure übersättigte und mit Silbernitrat fällte. Das erhaltene Halogensilber wurde im Chlorstrome bis zum konstanten Gewicht schwach geglüht und aus der Differenz des Gewichtes vor und nach dem Ueberleiten von Chlor das Brom- und Chlorsilber berechnet:

0,1424 g des obigen Platinsalzes gaben 0,2424 g Halogensilber. Der Verlust nach dem Glühen im Chlorstrome betrug 0,0158 g. Daraus berechnet:

0,06675 g AgBr = 0,0284 g = 19,94 % Br.

0,1756 g AgCl = 0,0434 g = 30,55 % Cl.

	Gefunden:			Berechnet für $\left[\begin{matrix} N(CH^3)^3C^2H^4Br \\ \vert \\ Cl \end{matrix}\right]^2 + PtCl^4$:
	I.	II.	III.	
Pt:	27,29%	27,26%	27,01%	26,24%
Cl:	30,55%			28,72%
Br:	19,94%			21,57%

Durch die Behandlung des Trimethylmonobromäthylammoniumbromids mit Silberoxyd in der Kälte ist also anscheinend nur ein ganz geringer Theil des am Kohlenstoff gebundenen Broms eliminirt. Bei der gleichen Behandlung des Hofmann'schen Trimethylaminäthylenbromids wird dagegen, wie früher ausgeführt ist, sofort das ganze Brom als Bromwasserstoff abgeschieden und durch Eintreten einer doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen die Vinylbase gebildet. Um zu untersuchen, ob das Bromatom in heisser Lösung abgespalten werden kann, erwärmte ich eine Lösung des Trimethylmonobromäthylammoniumbromides mit überschüssigem Silberoxyd im Wasserbade einige Zeit.

Nach Verlauf von etwa 2 Stunden machte sich ein schwacher Trimethylamingeruch bemerkbar. Ich neutralisirte jetzt die filtrirte Lösung mit Salzsäure und krystallisirte das auf Zusatz von Salzsäure und Platinchloridlösung erhaltene Platinsalz aus salzsäurehaltigem Wasser um. Es resultirten die charakteristischen oktaëdrischen Krystalle des Trimethylvinylammoniumplatinchlorides, welche bei 213° schmolzen.

0,1238 g dieses bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben 0,0414 g = 33,44 % Pt.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{matrix}N(CH^3)^3C^2H^3 \\ \vert \\ Cl\end{matrix}\right]^2 + PtCl^4$:
Pt: 33,44 %	33,56 %.

Bei der Behandlung des Trimethylmonobromäthylammoniumbromids mit Silberoxyd in der Wärme wird also auch das am Kohlenstoff befindliche Bromatom unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung der Vinylbase entfernt.

Um die Wirkungsweise der alkoholischen Kalilauge auf Trimethylmonobromäthylammoniumbromid zu erforschen, liess ich auf eine alkoholische Lösung dieser Verbindung eine so berechnete Menge alkoholischer Kaliumhydroxydlösung einwirken, dass auf ein Molekül des Trimethylmonobromäthylammoniumbromids zwei Moleküle Kaliumhydroxyd kamen, um so zugleich die freie Base zu erhalten. Es schied sich sofort Bromkalium ab, welches ich abfiltrirte, um dann die Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid zu versetzen. Der gebildete Niederschlag wurde aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, worauf beim Erkalten oktaëdrische Krystalle erhalten wurden, welche sowohl im Schmelzpunkt wie im Platingehalt mit dem Trimethylvinylammoniumplatinchlorid übereinstimmten.

0,2886 g dieses bei 100° getrockneten Doppelsalzes gaben 0,0966 g = 33,47 % Pt.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{matrix}N(CH^3)^3C^2H^3 \\ \vert \\ Cl\end{matrix}\right]^2 + PtCl^4$:
Pt: 33,47 %	33,56 %.

Durch alkoholische Kalilauge wird demnach sowohl das am Stickstoff als auch das am Kohlenstoff gebundene Bromatom abgespalten, letzteres unter Austritt von Bromwasserstoff und Eintreten einer doppelten Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen.

Auffallend ist, dass das Additionsprodukt aus Trimethylamin und Aethylenbromid sich sowohl in der Form, als auch im Schmelzpunkt der aus demselben dargestellten Platin- und Golddoppelsalze, sowie auch im Verhalten gegen Silberoxyd wesentlich unterscheidet von dem Trimethylmonobromäthylammoniumbromid, welches erhalten wurde aus dem Trimethyloxäthylammoniumchloride, dem die Formel: $N(CH^3)^3 . CH^2 — CH^2OH$ zukommt, welches somit die
|
Cl

symmetrische, als Aethylen bezeichnete Gruppe $CH^2 — CH^2$
| |

enthält. Eine Erklärung findet diese Erscheinung dadurch, dass bei der hohen Temperatur, welche nothwendig ist, um durch Bromwasserstoff eine Reduktion herbeizuführen, eine Umlagerung stattfindet, sodass die unsymmetrische Aethylidengruppe: $CH — CH^3$ gebildet wird, welche ebenfalls in
||

dem Trimethylmonobromäthylammoniumbromid, welches ich dargestellt habe aus dem Trimethylvinylammoniumbromid, vorhanden sein muss. Aus den angeführten Gründen muss, da dem Hofmann'schen Körper die Formel: $N(CH^3)^3 . CH^2$
|
Br

CH^2Br zukommt, der Schluss gezogen werden, dass den beiden anderen damit isomeren, aber unter sich identischen Verbindungen die Formel:

$N(CH^3)^3 . CHBr — CH^3$
|
Br

zukommt, sodass erstere Verbindung als Trimethylaminäthylenbromid, letztere aber als Trimethylaminäthylidenbromid zu bezeichnen sind. Diese Thatsache ist um so werthvoller, als J. Weiss [1]) durch direktes Zusammenbringen

1) J. Weiss. Diese Zeitschrift 1887 Bd. 60 S. 221 ff.

von Trimethylamin mit Aethylidenbromid kein Additionsprodukt hat erhalten können.

Zur besseren Uebersicht stelle ich die Eigenschaften der drei Verbindungen mit den aus ihnen dargestellten Platin- und Golddoppelsalzen nochmals zusammen:

Verbindung	Schmelzpunkt:
$N(CH^3)^3 . CH^2 - CH^2Br$ (N an Br gebunden)	230°
$[N(CH^3)^3 . CH^2 - CH^2Br]^2 + PtCl^4$ (N an Cl gebunden)	248—249°
$N(CH^3)^3 . CH^2 - CH^2Br + AuCl^3$ (N an Cl gebunden); rothe Nadeln.	193°
Aus $N(CH^3)^3C^2H^3 + HBr$: (N an Br gebunden)	
$N(CH^3)^3CHBr - CH^3$ (N an Br gebunden)	235°
$[N(CH^3)^3CHBr - CH^3]^2 + PtCl^4$ (N an Cl gebunden)	254—255°
$N(CH^3)^3CHBr - CH^3 + AuCl^3$ (N an Cl gebunden); goldgelbe Blättchen.	214—215°
Aus $N(CH^3)^3 . C^2H^4OH + HBr$: (N an Cl gebunden)	
$N(CH^3)^3 . CHBr - CH^3$ (N an Br gebunden)	235°
$[N(CH^3)^3 . CHBr - CH^3]^2 + PtCl^4$ (N an Cl gebunden)	254°
$N(CH^3)^3 . CHBr - CH^3 + AuCl^3$ (N an Cl gebunden); goldgelbe Blättchen.	215°

Verhalten des Trimethylvinylammoniumchlorids gegen unterchlorige Säure.

Da es mir nicht gelungen war, aus dem Trimethylaminäthylidenjodid ein Isocholin der Formel: $N(CH^3)^3 \cdot CHOH - CH^3$ (mit OH am N) darzustellen, glaubte ich zum Ziele zu kommen, wenn ich ein Additionsprodukt aus Trimethylvinylammoniumchlorid mit unterchloriger Säure darstellte, in welchem letztere sich derartig an die Vinylgruppe anlagert, dass die Verbindung $N(CH^3)^3 \cdot CHOH - CH^3Cl$ (mit Cl am N) entsteht, aus der dann nur das am Kohlenstoff gebundene Chloratom durch nascirenden Wasserstoff zu entfernen sein würde.

Eine Lösung von unterchloriger Säure stellte ich mir her, indem ich Chlorkalklösung mit überschüssiger Borsäurelösung versetzte. In diese, stark nach unterchloriger Säure riechende Mischung brachte ich eine konzentrirte wässrige Lösung von Trimethylvinylammoniumchlorid und digerirte sie vierundzwanzig Stunden damit unter Abschluss des Lichtes, um eine Zersetzung der unterchlorigen Säure nach Möglichkeit zu verhindern. Die Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Calciumborat abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockene verdampft. Den verbliebenen Rückstand zog ich mehrmals mit warmem Alkohol aus und setzte zu der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung Platinchloridlösung.

Trimethylmonochloroxäthylammoniumplatinchlorid:

$$\left[\begin{matrix} N(CH^3)^3C^2H^3ClOH \\ | \\ Cl \end{matrix}\right]^2 + PtCl^4.$$

Es fiel ein gelber Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen mit Alkohol einige Male aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurde. Ich erhielt lange, prismatische, orangefarbige Krystalle, welche auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich waren. In der letzten Mutterlauge erschienen einige Tetraëder, doch ge-

lang es mir nicht, dieselben nach dem Umkrystallisiren wieder zu erhalten. Der Schmelzpunkt des obigen Platinsalzes lag bei 205—207 °.

0,4576 g dieses bei 100 ° getrockneten Doppelsalzes gaben 0,1304 g = 28,49 % Pt.

Gefunden: Berechnet für $\left[\begin{matrix} N(CH^3)^3C^2H^3ClOH \\ | \\ Cl \end{matrix}\right]^2 + PtCl^4$:

Pt: 28,49 % 28,41 %.

Eine Chlorbestimmung wurde ausgeführt durch Glühen der Verbindung mit Natriumcarbonat, Uebersättigen der vom Platin abfiltrirten, wässrigen Lösung mit Salpetersäure und Fällung mit Silbernitratlösung.

0,1414 g gaben 0,2368 g AgCl = 0,05858 g = 41,42 % Cl.

Gefunden: Berechnet für $\left[\begin{matrix} N(H^3)^3C^2H^3ClOH \\ | \\ Cl \end{matrix}\right]^2 + PtCl^4$:

Cl: 41,42 % 41,49 %.

Die Lösung der doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der Vinylgruppe in dem Trimethylvinylammoniumchlorid ist also auch durch die Anlagerung von unterchloriger Säure erfolgt, sodass ein Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid: $\begin{matrix} N(CH^3)^3 \cdot C^2H^3ClOH \\ | \\ Cl \end{matrix}$ entstanden ist.

Bei dieser Einwirkung von unterchloriger Säure auf Trimethylvinylammoniumchlorid ist nun die Möglichkeit vorhanden, dass zwei Verbindungen entstehen können, je nach Vertheilung des Chloratomes und der Hydroxylgruppe an die beiden Kohlenstoffatome der Vinylgruppe:

$$\begin{matrix} N(CH^3)^3CHCl — CH^2 \cdot OH \\ | \\ Cl \end{matrix} \quad \text{oder}$$

$$\begin{matrix} N(CH^3)^3CHOH — CH^2Cl. \\ | \\ Cl \end{matrix}$$

Würde durch nascirenden Wasserstoff an Stelle des Chloratomes ein Wasserstoffatom in diese Verbindungen ein-

geführt werden können, so müsste aus ersterem Körper Trimethyloxäthylammoniumchlorid oder Cholin, aus letzterem aber ein Isocholin entstehen.

Verhalten des Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorids gegen nascirenden Wasserstoff.

Um diese Untersuchung anzustellen, zerlegte ich einen Theil des oben beschriebenen Trimethyloxäthylammoniumplatinchlorids mit Schwefelwasserstoff, um das Chlorid zu isoliren, und erwärmte die vom Schwefelplatin abfiltrirte und etwas eingedampfte Lösung längere Zeit mit Zinn und Salzsäure im Wasserbade. Das Zinn fällte ich wieder mit Schwefelwasserstoff aus und setzte, um die neugebildete Verbindung in das Platindoppelsalz überzuführen, zu der vom Zinnsulfür befreiten und eingedampften Lösung Platinchlorid.

Trimethylmonochloräthylammoniumplatinchlorid:

$$\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^3HCl \\ | \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4.$$

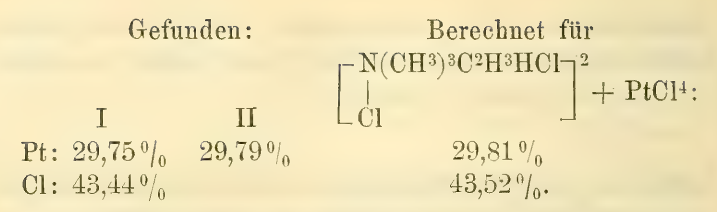
Der gebildete hellgelbe Niederschlag wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Die resultirenden kleinen oktaëdrischen Krystalle waren in kaltem Wasser sehr wenig löslich, besser in heissem Wasser. Ihr Schmelzpunkt lag bei 260°.

0,4128 g des bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben 0,1228 g = 29,75 % Pt.

0,3980 g derselben Verbindung gaben 0,1186 g = 29,79 % Pt.

Eine Bestimmung des Chlorgehaltes wurde wiederum durch Glühen des Platinsalzes mit Natriumcarbonat und Fällung der mit Salpetersäure übersättigten, vom Platin abfiltrirten Lösung mit Silbernitrat ausgeführt.

0,1506 g des Platinsalzes gaben 0,2644 g AgCl = 0,06541 g = 43,44 % Cl.



	Gefunden:		Berechnet für $\left[\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^3HCl \\ \vert \\ Cl \end{array}\right]^2 + PtCl^4$:
	I	II	
Pt:	29,75 %	29,79 %	29,81 %
Cl:	43,44 %		43,52 %.

Es scheint, dass aus dem Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid nicht nur das Chloratom, sondern auch die Hydroxylgruppe eliminirt und hierdurch zunächst zwischen den beiden Kohlenstoffatomen wieder eine doppelte Bindung eingetreten ist, sodass wieder Trimethylvinylammoniumchlorid sich gebildet hat, woran sich dann vielleicht im Momente der Entstehung unter Aufhebung der doppelten Bindung die reichlich vorhandene Salzsäure angelagert hat, oder aber dass nur das Chloratom durch den nascirenden Wasserstoff eliminirt, und gleichzeitig die Hydroxylgruppe durch ein Chloratom vertreten ist. Beide Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen illustriren:

I. a. $$\begin{array}{l} N(CH^3)^3 \cdot CHOH - CH^2Cl \\ \vert \\ Cl \end{array} + 2H = \begin{array}{l} N(CH^3)^3CH = CH^2 \\ \vert \\ Cl \end{array} + H^2O$$

b. $$\begin{array}{l} N(CH^3)^3CH = CH^2 \\ \vert \\ Cl \end{array} + HCl = \begin{array}{l} N(CH^3)^3CH^2 - CH^2Cl \\ \vert \\ Cl \end{array}$$

II. a. $$\begin{array}{l} N(CH^3)^3 \cdot CHOH - CH^2Cl \\ \vert \\ Cl \end{array} + 2H = \begin{array}{l} N(CH^3)^3CHOH - CH^3 \\ \vert \\ Cl \end{array}$$

b. $$\begin{array}{l} N(CH^3)^3CHOH - CH^3 \\ \vert \\ Cl \end{array} + HCl = \begin{array}{l} N(CH^3)^3 \cdot CHCl - CH^3. \\ \vert \\ Cl \end{array} + H^2O.$$

Nach beiden Anschauungen entsteht ein Trimethylmonochloräthylammoniumchlorid: $\begin{array}{l} N(CH^3)^3C^2H^4Cl. \\ \vert \\ Cl \end{array}$ Würde der Process nach den ersten Gleichungen verlaufen, so müsste das Chloratom in der β-Stellung, die Hydroxylgruppe in der α-Stellung sich befinden, da nascirender

Wasserstoff auf Cholin: $N(CH^3)^3CH^2 - CH^2OH$, in dem die
$\;|$
Cl

Hydroxylgruppe in der β-Stellung steht, ohne Einwirkung beibt.

Verhalten des Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorids gegen Silberoxyd.

Um die Wirkungsweise von Silberoxyd auf Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid zu untersuchen, stellte ich aus dem Platindoppelsalze dieser Verbindung durch Ausfällen des Platins mit Schwefelwasserstoff das Chlorid her, welches ich bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem, feuchtem Silberoxyd digerirte. Silberoxyd konnte auf diese Verbindung derartig einwirken, dass entweder Halogenwasserstoff abgespalten wird und wiederum eine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen eintritt, also ein Trimethyloxyvinylammoniumhydroxyd oder Oxyneurin: $N(CH^3)^3CH = CHOH$ entsteht, oder dass an
$\;|$
OH

Stelle des Chloratomes eine Hydroxylgruppe eingeführt wird, also Trimethyldioxäthylammoniumhydroxyd oder Oxycholin: $N(CH^3)^3 \cdot CHOH - CH^2OH$ entsteht. Letzterem
$\;|$
OH

Körper würde die empirische Formel: $C^5H^{15}NO^3$ zukommen, also eine isomere Verbindung des Muscarins bilden, in welchem jedoch, entsprechend der bisherigen Annahme, die beiden Hydroxylgruppen nicht an beide Kohlenstoffatome der Seitenkette vertheilt sind, sondern sich beide an einem Kohlenstoffatome befinden.

Die mit Silberoxyd behandelte Lösung des Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorids neutralisirte ich mit Salzsäure und versetzte einen Theil derselben nach dem Eindampfen und Ansäuern mit Salzsäure mit Platinchloridlösung.

Trimethyldioxäthylammoniumplatinchlorid:

$$\left[\begin{array}{l}N(CH^3)^3 \cdot CHOH - CH^2OH \\ | \\ Cl\end{array}\right]^2 + PtCl^4.$$

Den erhaltenen Niederschlag krystallisirte ich aus salzsäurehaltigem Wasser um und erhielt kleine gelbe Krystalle, welche in kaltem Wasser sehr schwer, besser in heissem Wasser sich lösen und bei 264° schmelzen.

0,5668 g des obigen, bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben 0,1698 g = 29,96 % Pt.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{array}{l}N(CH^3)^3 \cdot CHOH - CH^2OH \\ | \\ Cl\end{array}\right] + PtCl^4$:
Pt: 29,96 %	30,04 %.

Trimethyldioxäthylammoniumgoldchlorid:

$$\begin{array}{l}N(CH^3)^3CHOH - CH^2OH + AuCl^3. \\ | \\ Cl\end{array}$$

Den Rest der mit Salzsäure sauer gemachten, von Silberoxyd abfiltrirten Lösung versetzte ich mit Goldchloridlösung und erhielt nach dem Umkrystallisiren des Niederschlages aus salzsäurehaltigem Wasser lange, goldgelbe Nadeln, welche sich in kaltem Wasser nur wenig lösen und bei 237° schmelzen.

0,4230 g dieses bei 100° getrokneten Salzes gaben 0,1808 g = 42,74 % Au.

Gefunden:	Berechnet für $\begin{array}{l}N(CH^3)^3CHOH - CH^2OH + AuCl^3: \\ | \\ Cl\end{array}$
Au: 42,74 %	42,82 %.

Wie aus den Analysen dieser Doppelsalze ersichtlich ist, ist durch die Behandlung des Timethylmonochloroxäthylammoniumchlorids mit Silberoxyd in dieser Verbindung das Chloratom am Kohlenstoff durch eine Hydroxylgruppe vertreten, sodass ein Trimethyldioxäthylammonium-

chlorid oder Oxycholin $N(CH^3)^3CHOH - CH^2OH$ (mit Cl am N) entstanden

ist. Ob nun auch diese Verbindung dieselbe Giftigkeit wie das mit ihr isomere Muscarin besitzt, wird der physiologische Versuch lehren.

Einwirkung von Dimethylamin und Jodmethyl auf Acetaldehyd.

Eine weitere Möglichkeit, ein Isocholin zu erhalten, schien gegeben zu sein durch das Studium eines eventuellen Einwirkungsproduktes von Dimethylamin auf Acetaldehyd. Würde sich eine Verbindung: CH^3 erhalten lassen, woran

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ OH \quad N(CH^3)^2 \end{array}$$

sich Jodmethyl durch einfache Addition anlagern könnte, sodass die Verbindung: CH^3 entstünde, so müsste durch

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ OH \quad N \begin{array}{l} -CH^3 \\ -CH^3 \\ -CH^3 \end{array} \\ J \end{array}$$

Silberoxyd die freie Base: CH^3 gebildet werden.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ OH \quad N \begin{array}{l} -CH^3 \\ -CH^3 \\ -CH^3 \end{array} \\ | \\ OH \end{array}$$

Ich leitete zu diesem Zweck Dimethylamin, dargestellt aus reinem Dimethylaminchlorhydrat mittelst Kaliumhydroxyd in abgekühlten Acetaldehyd. Von dieser Flüssigkeit verdunstete ich hierauf einen Theil bei mässiger Temperatur; den anderen Theil erwärmte ich zunächst in einer Druckflasche mehrere Stunden lang auf 50—60° und dampfte dann die Flüssigkeit im Wasserbade ein. In beiden Fällen erhielt ich jedoch nur einen ganz geringen harzigen Rückstand, sodass wohl anzunehmen ist, dass Dimethylamin auf

Acetaldehyd, wenigstens unter obigen Bedingungen, nicht einwirkt.

G. Meyer[1]) will durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine Mischung von Aldehydammoniak und Natriumäthylat geringe Mengen von Isocholin erhalten haben. Er berichtet darüber Folgendes: „Ich liess auf eine Mischung von einem Molekül in wenig Wasser gelösten Aldehydammoniaks und zwei Molekülen alkoholischen Natriumäthylats drei Moleküle Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur während ein bis zwei Tagen einwirken. Es hatte sich eine Krystallmasse abgeschieden, von welcher abfiltrirt wurde. Diese hatte ich wegen ihres äusseren Aussehens zunächst für Tetramethylammoniumjodür gehalten, jedoch konnte ich aus ihr kein reinweisses Präparat erhalten, was mit dem Tetramethylammoniumjodür leicht sein soll. Ich habe nun aus der übrigens sehr leicht aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirenden Substanz Jodbestimmungen ausgeführt, und nachdem ich anfangs Jodmengen gefunden, die zwischen denen des Tetramethylammoniumjodürs und dem Jodür der Aldehydbase lagen, nach dreimaligem Umkrystallisiren gefunden 55,07 %. Für die Formel $C^5H^{11}NOJ$ berechnen sich 54,99 %."

Ich beobachtete bei dem Zusammenbringen der Substanzen nach obigen Mengenverhältnissen eine unter starker Erwärmung vor sich gehende heftige Reaction. Beim beginnenden Erkalten schieden sich rein weisse Krystalle ab, welche gesammelt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

0,3727 g obigen Salzes gaben 0,4009 g AgJ = 0,2166 g = 63,2 % J.

	Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^4J$:
J:	63,2 %	63,18 %.

Die Mutterlauge der ersten Krystallisation nahm nach längerem Stehen eine intensiv braune Farbe an und schied zugleich noch Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandlung mit Thierkohle rein weiss wurden und völlig das Aussehen der ersten Krystalle zeigten.

---

1) Berichte d. Deutsch. ch. Gesellsch. 1883 p. 207.

0,3795 g gaben 0,4418 g AgJ = 0,2388 g = 62,92 % J.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^4J$:
J: 62,92 %	63,18 %

Die Krystalle bestehen also nur aus Tetramethylammoniumjodid, da die Formel:

$N(CH^3)^3C^2H^4OH$ 54,89 % J verlangt.
|
J

Das tiefbraun gefärbte Filtrat obiger Krystalle behandelte ich in etwas anderer Weise wie G. Meyer, jedoch mit demselben negativen Erfolge. Ich neutralisirte dasselbe zunächst nach dem Verdünnen mit absolutem Alkohol mit Salzsäure und fügte dann alkoholische Quecksilberchloridlösung zu, welche mit Cholin und ähnlichen Verbindungen schwer lösliche Doppelsalze bildet. Es entstand hierdurch ein gelber Niederschlag, den ich mit Alkohol auswusch, in Wasser suspendirte und daraus das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff ausfällte. Die so erhaltene von Quecksilbersulfid befreite Lösung verdampfte ich zur Trockene, nahm den Rückstand mit warmem Alkohol auf und fällte abermals mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung. Den geringen gelblichweissen Niederschlag, in dem übrigens jetzt kein Jod mehr nachzuweisen war, suspendirte ich wiederum in Wasser und fällte das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff von neuem aus. Die filtrirte, hellgelb gefärbte Flüssigkeit dampfte ich bis auf ein kleines Volumen ein und versetzte einen Theil mit Goldchlorid-, den anderen mit Platinchloridlösung. Aus beiden Flüssigkeiten war jedoch durch Alkoholzusatz kein Doppelsalz zu fällen, wie es bei Cholinähnlichen Verbindungen der Fall ist.

Einen Versuch, ein Einwirkungsprodukt von Jodmethyl auf Aldehydammoniak zu erhalten, hat auch Man. Saenz Diez[1]) angestellt, indem er eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak mit überschüssigem Jodmethyl zusammenbrachte.

Ich erhielt bei der Wiederholung dieses Versuches nach

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90 p. 301.

vierundzwanzigstündigem Stehen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur aus der sich braun färbenden Flüssigkeit etwas gelbliche Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol als farblose Nadeln resultirten.

0,2220 g gaben 0,2590 g AgJ ≐ 0,1399 g = 63,02% J.

0,4000 g gaben 0,4668 g AgJ = 0,2523 g = 63,08% J.

	Gefunden:		Berechnet für $N(CH^3)^4J$:
	I.	II.	
J:	63,02%	63,08%	63,18%.

Diez hat Zahlen gefunden, welche dem jodwasserstoffsauren Trimethylamin entsprachen, welches jedoch 67,91% J verlangt.

Aus der Mutterlauge, welche von Diez nicht weiter untersucht wurde, destillirte ich im Wasserbade das überschüssige Jodmethyl mit dem grössten Theil des Alkohols ab. Dieses Destillat sonderte nach längerem Stehen farblose Krystalle ab, deren Menge jedoch zum Untersuchen zu gering war.

Den Rückstand der Destillation, bestehend aus einer dicken braunen Flüssigkeit, löste ich in Wasser und erhielt auf Zusatz von Alkohol einen hellbraunen Niederschlag, welcher bereits auf dem Filter harzartig zusammenfiel. Ich löste denselben wieder in Wasser und digerirte die braune Lösung längere Zeit mit überschüssigem Chlorsilber. Die jetzt nur mehr gelblich gefärbte Flüssigkeit sonderte nach dem Eindampfen und langsamen Verdunsten über Schwefelsäure reichliche Mengen bräunlicher Krystalle ab, welche beim Abspülen mit Alkohol weiss wurden. In Wasser lösten sie sich sehr leicht auf. Um aus ihnen ein Platindoppelsalz darzustellen, versetzte ich die wässrige, mit etwas Salzsäure angesäuerte Lösung obiger Krystalle mit Platinchloridlösung und erhielt einen hellgelben Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Aether-Alkohol aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurde. Ich erhielt kleine in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, welche denen, die aus der Mutterlauge krystallisirten, völlig glichen.

0,6380 g dieses Platinsalzes gaben 0,2784 g = 43,63% Pt.

0,5746 g der Krystalle der zweiten Krystallisation gaben 0,2510 g = 43,67% Pt.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$(NH^4Cl)^2 + PtCl^4$:
Pt: 43,63%	43,67%	43,85%.

Demnach scheint in der Lösung ausser Aldehydharz nur Jodammonium vorhanden gewesen zu sein, welches durch die Behandlung mit Chlorsilber in Chlorammonium umgesetzt ist und mit Platinchlorid Platinsalmiak gebildet hat.

Ein Isocholin der Formel:

$$\underset{\displaystyle OH}{\overset{}{N}}(CH^3)^3 \,.\, CHOH - CH^3$$

zu erhalten, ist mir vorläufig noch nicht gelungen.

Verhalten des Trimethylamins gegen Styrolbromid.

Nachdem es J. Weiss[1]) gelungen war, auch Additionsprodukte von Allylchlorid und Allyljodid mit Trimethylamin zu erhalten, welche Verbindungen ähnliche Abkömmlinge liefern wie das Neurin, worüber noch im hiesigen chemisch-pharmaceutischen Institute gearbeitet wird, versuchte ich auch das Styrolbromid $C^8H^8Br^2$ mit dem Trimethylamin zu addiren.

Zu diesem Zwecke brachte ich Styrolbromid in der Weise mit 33% alkoholischer Trimethylaminlösung zusammen, dass letztere im Ueberschuss vorhanden war. Diese Mischung erwärmte ich längere Zeit in einer Druckflasche auf 50—60°. Es löste sich zunächst das Styrolbromid auf, bald aber setzten sich weisse Krystallwarzen ab, welche in Alkohol ziemlich leicht löslich waren, beim Ueberschichten mit Aether aber als farblose Blättchen gefällt wurden, welche bei 202° schmolzen. Aus Wasser, worin die neue Verbindung sehr leicht sich löste, erhielt ich beim freiwilligen Verdunsten grosse, farblose prismatische Krystalle, welche sich als nicht hygroskopisch erwiesen. Bei längerer Aufbewahrung dieser Verbindung trat eine Zersetzung ein, indem ein starker Trimethylamingeruch sich bemerkbar

---

1) J. Weiss: Inauguraldissertation 1887.

machte. Die nachstehenden Bestimmungen des Bromgehaltes wurden aus zwei zu verschiedenen Malen dargestellten Proben des mit Aether abgespülten und schnell getrockneten Salzes gemacht.

0,3672 g gaben 0,4262 g AgBr = 0,1814 g = 49,40% Br.
0,3212 g gaben 0,3752 g AgBr = 0,1596 g = 49,68% Br.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$N(CH^3)^3C^8H^8Br^2$:
Br:	49,40%	49,68%	49,53%.

Nach Verlauf von vierundzwanzig Stunden fand ich in dieser Verbindung 51,91%, nach achtundvierzig Stunden bereits 54,40% Brom.

Zur näheren Charakterisirung dieser Verbindung versuchte ich aus ihr das Chlorid, sowie ein Golddoppelsalz zu gewinnen. Ich behandelte daher die wässrige Lösung dieses Additionsproduktes in der Kälte mit überschüssigem Chlorsilber, verdampfte die filtrirte Lösung bei mässiger Wärme und nahm den Rückstand mit etwas Alkohol auf. Nach dem Ueberschichten mit Aether schieden sich fast fingerlange Nadeln aus, welche an der Luft jedoch sofort zerflossen. Zu der schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung setzte ich Goldchloridlösung und krystallisirte den entstandenen Niederschlag aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser um, wodurch goldgelbe Nadeln erhalten wurden, welche bei 238° schmolzen.

0,3454 g dieses bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,1702 g = 49,28% Au.

	Gefunden:	Berechnet für $N(CH^3)^3HCl + AuCl^3$:
Au:	49,28%	49,27%.

Das Goldsalz war demnach nur Trimethylamingoldchlorid, womit auch der Schmelzpunkt übereinstimmte.

Offenbar hat sich aus dem Trimethylamin und dem Styrolbromid ein direktes Additionsprodukt gebildet, welches sich jedoch nur sehr wenig beständig erwies. Dasselbe unterscheidet sich von dem Trimethylaminäthylenbromid schon dadurch, dass in der Kälte beide Bromatome durch Silbernitrat gefällt werden. Bei der Behandlung mit Chlorsilber tritt bereits wieder eine Spaltung ein, sodass nur das Trimethylaminchlorhydrat erhalten wird.

Zusammenstellung der Resultate.

I.

Das von Hofmann aus Trimethylamin und Aethylenbromid dargestellte Produkt ist als Trimethylaminäthylenbromid: $\underset{\displaystyle Br}{\overset{}{N}}(CH^3)^3CH^2 - CH^2Br$ zu bezeichnen.

Durch Chlorsilber wird das am Stickstoff gebundene Bromatom durch Chlor ersetzt und Platin- und Goldchlorid erzeugen bromhaltige Doppelsalze:

$$\left[\underset{\displaystyle Cl}{N}(CH^3)^3CH^2 - CH^2Br\right]^2 + PtCl^4 \text{ und}$$

$$\underset{\displaystyle Cl}{N}(CH^3)^3CH^2 - CH^2Br + AuCl^3.$$

Durch Silbernitrat wird in der Kälte nur das am Stickstoff gebundene Bromatom eliminirt. Beim Kochen mit Silbernitrat wird auch das zweite Bromatom eliminirt, wofür eine Hydroxylgruppe eintritt und Trimethyloxäthylammoniumnitrat oder Cholin:

$$\underset{\displaystyle NO^3}{N}(CH^3)^3 . CH^2 - CH^2OH \text{ gebildet wird.}$$

Durch überschüssiges Brom wird aus dem Trimethylaminäthylenbromid ein sehr beständiges Perbromid:

$$\underset{\displaystyle Br}{N}(CH^3)^3CH^2 - CH^2Br + 2Br \text{ gebildet.}$$

Silberoxyd spaltet aus dem Trimethylaminäthylenbromid beide Bromatome ab und bildet Trimethylvinylammoniumhydroxyd oder Neurin:

$$\underset{\displaystyle OH}{N}(CH^3)^3CH = CH^2.$$

Durch Neutralisation mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure werden die entsprechenden Salze gebildet.

II.

Durch Brom wird die doppelte Bindung in der Vinylgruppe des Trimethylvinylammoniumbromids und -chlorids gelöst und Trimethyldibromäthylammoniumbromid:

$N(CH^3)^3CHBr — CH^2Br$ gebildet.
|
Br

Unter gewissen Bedingungen wird zunächst ein Perbromid: $N(CH^3)^3CHBr — CH^2Br + 2Br$ erhalten.
|
Br

Durch Chlorsilber wird aus dem Trimethyldibromäthylammoniumbromid nur das am Stickstoff gebundene Brom ausgefällt und das Chlorid:

$N(CH^3)^3CHBr — CH^2Br$ gebildet.
|
Cl

Alkoholische Kalilauge bildet aus dem Trimethyldibromäthylammoniumbromid zunächst Trimethylmonobromvinylammoniumbromid: $N(CH^3)^3CH = CHBr$.
|
Br

Brom addirt sich zu dem Trimethylmonobromvinylammoniumbromid und bildet Trimethyltribromäthylammoniumbromid: $N(CH^3)^3CHBr — CHBr^2$.
|
Br

Alkoholische Kalilauge spaltet aus dem Trimethylmonobromvinylammoniumbromid nochmals Bromwasserstoff ab und bildet Trimethylacetenylammoniumhydroxyd:

$N(CH^3)^3 . C \equiv CH$.
|
OH

III.

Jodwasserstoff lagert sich an die Vinylgruppe des Trimethylvinylammoniumjodids beim Erhitzen auf 100° an, sodass Trimethylaminäthylidenjodid:

$N(CH^3)^3 . CHJ — CH^3$ entsteht.
|
J

Durch Erhitzen von Trimethyloxäthylammoniumchlorid mit Jodwasserstoff auf 140—150° bildet sich Trimethylaminäthylenjodid: $N(CH^3)^3 . CH^2 — CH^2J$.
|
J

Eine dritte isomere, jedoch wenig beständige Verbindung $N(CH^3)^3 . C^2H^4J^2$ entsteht durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenjodid in der Kälte.

IV.

Bromwasserstoff löst die doppelte Bindung in dem Trimethylvinylammoniumbromid erst bei 160—165° unter Bildung von Trimethylaminäthylidenbromid:

$N(CH^3)^3CHBr — CH^3$.
|
Br

Dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Trimethyloxäthylammoniumchlorid mit Bromwasserstoff auf 160—170°.

V.

Unterchlorige Säure löst die doppelte Bindung in der Vinylgruppe des Trimethylvinylammoniumchlorids und bildet Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid:

$N(CH^3)^3C^2H^3ClOH$.
|
Cl

Nascirender Wasserstoff bildet aus dieser Verbindung Trimethylmonochloräthylammoniumchlorid:

$N(CH^3)^3C^2H^3HCl$.
|
Cl

VI.

Ein Isocholin: $N(CH^3)^3CH . OH — CH^3$ zu erhalten, ist
|
OH

bis jetzt nicht gelungen. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Aldehydammoniak entsteht nur Tetramethylammoniumjodid: $N(CH^3)^4J$.

VII.

Silberoxyd bildet aus dem Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid die dem Muscarin isomere Verbindung:

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}(CH^3)^3 . CHOH — CH^2OH,$$

ein Oxycholin oder Trimethyldioxäthylammoniumhydroxyd.

VIII.

Beim Erhitzen von Trimethylaminlösung mit Styrolbromid wird ein direktes Additionsprodukt: $N(CH^3)^3C^8H^8Br^2$ gebildet, welches aber nur wenig beständig ist.

1889. Correspondenzblatt II.

des

Naturwissenschaftlichen Vereines

für die

Provinz Sachsen und Thüringen

in

Halle.

Sitzung am 2. Mai 1889.

Anwesend: 13 Mitglieder.

Vorsitzender: Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang $8^1/_2$ Uhr.

Dr. Erdmann widmete dem am 9. April 1889 im Alter von fast 103 Jahren verschiedenen Nestor der chemischen Wissenschaft, Professor Chevreul, einige Worte des Nachrufes.

Michel Eugène Chevreul wurde am 31. August 1786 in Angers im Departement Maine-Loire als Sohn eines Arztes geboren. Nachdem er, in seiner Vaterstadt vorgebildet, ein fünfjähriges Studium an der pariser Hochschule beendet hatte, war er 4 Jahre lang als Assistent von Vauquelin (Professor an der Sorbonne) und dann an verschiedenen wissenschaftlichen Instituten in Paris thätig. 1823 vollendete er sein grundlegendes Werk über die Chemie der Fette: „Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale". Wenn durch diese wichtige Arbeit, welche der Seifenfabrikation die erste sichere Grundlage schuf, die Industrie unserem Forscher sehr zu Danke verpflichtet ist, so wirkte die chemische Technik wiederum auf den Gelehrten in hohem Grade befruchtend. Seit dem Jahre 1824 Direktor der Färberei an der berühmten Manufacture des Gobelins, nahm er durch diese Thätigkeit Veranlassung zu ausgedehnten Versuchen, die Farbenchemie und die optischen Effekte betreffend; Untersuchungen, welche in einer Reihe grösserer Abhandlungen aus den Jahren 1831—1864 niedergelegt sind. Noch im Jahre 1870 hat Chevreul eine segensreiche wissenschaftliche Thätigkeit entfaltet. Gelehrter mit Leib und Seele, verliess er die Stätte seiner Wirksamkeit, das naturhistorische Museum, selbst dann

nicht, als die aus deutschen Geschützen geworfenen Bomben dessen Gallerien zerstörten und schrieb zur Belagerungszeit seine Abhandlung: „Distraction d'un membre de l'Institut de France, lorsque le roi Guillaume I assiégeait Paris". Kurze Zeit darauf schützte sein persönliches Eingreifen das Institut des Gobelins vor der Verbrennung durch die Banden der Commune.

Erst im Jahre 1879 trat Chevreul aus dem öffentlichen Leben zurück und legte seine Aemter nieder; den Verhandlungen der Akademie, deren Mitglied er seit 1826 war, widmete er aber noch fernerhin bis zu seinem Ende eine rege Theilnahme.

Zu seinem 100-jährigen Geburtstag, den er am 31. August 1886 in wunderbarer körperlicher und geistiger Frische begehen konnte, wurden ihm zahlreiche Ovationen dargebracht. Im selben Jahr ernannte ihn die Universität Heidelberg zum Ehrendoctor.

Zu Ehren des Verstorbenen erheben sich die Anwesenden von ihren Sitzen.

Ferner berichtet Dr. Erdmann über eine theoretisch interessante Untersuchung von Bredt und Boeddinghaus[1]) in Bonn, betreffend das Methylsuccinimid: eine Substanz, welche in naher Beziehung steht zur Succinaminsäure, die den Gegenstand der vor 25 Jahren veröffentlichten Doctordissertation des Herrn Dr. Teuchert bildet.[2])

Die genannten Forscher fanden, dass das Oxim (d. h. die Hydroxylaminverbindung) der Lävulinsäure, $CH_3C(NOH)CH_2CH_2COOH$ leicht in die isomere Methylsuccinaminsäure übergeht, eine sehr merkwürdige Reaktion, zu welcher indess bereits Analogien in den namentlich von E. Beckmannin Leipzig studirten Umlagerungen anderer Oximidoverbindungen bekannt sind. Der Körper, welchen Rischbieth[3]) aus dem Oxim der Lävulinsäure erhalten und fälschlich als „γ-Valerooximidolacton" aufgefasst hat, ist nichts anderes als Methylsuccinimid, welches sich aus der Methylsuccinaminsäure mit derselben Leichtigkeit bildet, mit welcher, wie schon Teuchert seinerzeit nachgewiesen, die Succinaminsäure unter Wasserabgabe in Succinimid übergeht.

Weiterhin sprach Herr Prof. Dr. Luedecke über neue, von seinem Bruder in Göttingen beobachtete Bestandtheile im mitteldeutschen Muschelkalke bezw. im Muschelkalkboden und verweilte besonders bei dem darin sich findenden Glase welches vulkanischen Ursprungs ist. Der Vortragende, der über diese unteressanten Beobachtungen später noch eingehender berichten wird, legte die von Herrn Dr. Sauer aufgefundenen einfachen Krystalle von Microklin von Meissen, sowie

---

1) Liebigs Annalen 251, 316.
2) Daselbst 134, 136.
3) Berichte der deutsch. chem. Ges. 20, 2669.

Klappersteine vor, welche Herr Dr. Wohltmann von Sylt mitgebracht hatte.

Zum Schluss sprach Herr Lehrer Schmeil über einige von ihm neuerdings beobachtete sehr merkwürdige Erscheinungen an kleinen Crustaceen der Gattung Cyclops aus den Thongruben von Schlettau. Vortragender sah unter dem Mikroscop in dem Körper dieser Thiere viele kleine, lebhaft sich bewegende und eigenthümlich geformte Körperchen, die er für Schmarotzer hält.

Nach Beendigung des wissenschaftlichen Theiles der Sitzung wurde das Programm für die am 15. und 16. Juni hier in Halle stattfindende Hauptversammlung festgestellt.

Schluss der Sitzung 10 Uhr. Der Schriftführer:

Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 9. Mai 1889.

Anwesend 18 Mitglieder.

Vorsitzender Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang $8^1/_2$ Uhr.

Der Vorsitzende eröffnete die Sitzung mit der Mittheilung, dass die Herren Brooks, Scheibe, Wübbe und Druzu, alle in Halle wohnhaft, als Theilnehmer dem Verein beizutreten wünschen.

Ferner legte Herr Prof. v. Fritsch eine merkwürdig missgestaltete und zwar „verbänderte" Löwenzahnblüthe (Leontodon Taraxacum) vor, die Herr Dr. Schmerbitz-Freyburg einer Sendung von Knochenresten beigefügt hatte.

Herr Dr. Heyer erläuterte alsdann an Zweigen männlicher und weiblicher Pappeln deren Geschlechtsunterschiede, die leicht zu erkennen sind: die jungen Triebe der männlichen Pappeln zeichnen sich durch sparrigeren Wuchs und hellere, ewas röthliche Färbung aus. Die weiblichen Exemplare setzen sehr zahlreich Samen an, die zwar keimfähig sind, aber in der Natur selten zur Entwicklung gelangen.

Oberbergrath Dunker beschrieb ein eigenartiges Experiment der neuen Wurzelbildung bei Pflanzen. Der Versuch war mit einem Pelargonium ausgeführt worden.

Den Schluss der Sitzung bildete ein Austausch der Beobachtungen, welche einige Mitglieder während der ersten diesjährigen Gewitter gemacht hatten. Besonderes Interesse boten die Mittheilungen des Herrn Dr. Hornemann über den Blitzschlag, der kürzlich die Waisenhaus-Apotheke beschädigte. Auf dem schon an sich sehr exponirt gelegenen Hause waren die Träger für die Fernsprechleitungen errichtet, aber die Drähte noch nicht gezogen, die erwiesenermassen ableitend, also schützend wirken. In der gewitterreichen Jahreszeit sollen also die für Fernsprech-

leitungen auf Gebäuden errichteten Träger sobald als möglich mit den Drähten verbunden werden.

An der Besprechung dieses interessanten Gegenstandes, der auch die Frage berührte, warum gerade unsere Gegend verhältnissmässig häufig Blitzschlägen ausgesetzt ist, betheiligten sich u. a. die Herren Prof. v. Fritsch, Dr. Erdmann, Apotheker Zwanziger, Lehrer Bier und besonders Herr Kobelius.

Schluss der Sitzung $9^3/_4$ Uhr. Der Schriftführer:

Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 16. Mai 1889.

Anwesend 15 Mitglieder.

Vorsitzender Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang $8^1/_2$ Uhr.

Zum Beginn der Sitzung begrüsste der Vorsitzende, Herr Prof. v. Fritsch im Namen des Vereins Herrn Dr. Wohltmann, welcher im vergangenen Winter Westafrika bereiste und von seiner Reiseausbeute verschiedene sehr interessante Naturalien vorlegte: 1. Schmetterlingsfische aus dem Kamerunbecken, die lebend bis nach Hamburg gebracht wurden, dort aber infolge des Wasserwechsels zugrunde gingen. 2. Grosse Spinnen von Fernando-Po, die noch nicht näher bestimmt sind; diese Thiere leben gesellig und weben ausserordentlich grosse feste Netze, die fast einer spanischen Wand gleichen. 3. Seesterne von der Goldküste. 4. Eine sehr schöne, mit Algen besetzte Federmuschel (Pinna; Seefeder) vom Kap Lopez. 5. Wirbel eines Haifisches. 6. Ein Stück Gyps mit Schwefel. 7. Eine Koralle (Porites) vom Ambriz. Die meisten dieser Gegenstände überwies der Vortragende dem Zoologischen Museum.

Im Laufe der Besprechung, welche sich an diese interessanten Vorlagen knüpfte, gedachte Herr Professor v. Fritsch der dem Mineralogischen Museum seitens des Herrn Dr. Wohltmann zum Geschenk gemachten Gebirgsproben, aus denen die grosse Verbreitung des Gneisgebiets an der westafrikanischen Küste hervorgeht. Die betreffende Sammlung enthält ausserdem noch eine Reihe bemerkenswerther Sedimentärgesteine.

Im Anschlusse an seinen Bericht über „die Fortschritte der Farbenindustrie, Färberei, Druckerei u. s. w. im zweiten Halbjahr 1888“ (Nr. 6 u. 7 des laufenden Jahrganges der „Chemischen Industrie“) sprach Dr. Erdmann über Lactonfarbstoffe oder Phtaleïne.

Die Phtaleïne entstehen aus Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) mit Phenolen (2 Mol.) unter Austritt von Wasser. Das Phenol-

phtaleïn ist als Indicator interessant, das Resorcinphtaleïn durch seine prächtige Fluorescenz, der es den Namen Fluoresceïn verdankt. Erst durch Einführung von Halogenatomen in das Fluoresceïn entstehen technisch brauchbare Farbstoffe, indem die gelbe Farbe dieses Körpers in ein prächtiges Rosenroth übergeht. Die wichtigsten der so erhaltenen Farbstoffe sind: Eosin (Tetrabromfluoresceïn) und Erythrosin (Tetrajodfluoresceïn). Einen bedeutenden Fortschritt auf dem Gebiete der Phtaleïnfarbstoffe bedeutet die von Nölting eingeführte Verwendung gechlorter Phtalsäuren. Dem Eosin und Erythrosin ganz analoge Abkömmlinge der Di- und Tetrachlorphtalsäure sind das Phloxin (bromhaltig) bezw. das Rose bengale (jodhaltig). Je mehr diese Farbstoffe mit Halogen beschwert sind, also je mehr Chlor (Cl = 35,4) und Brom (Br = 80) oder gar Jod (J = 127) sie enthalten, desto deutlicher zeigen die anfangs gelbstichigen Fluoresceïne ein blaustichiges Roth.

Prachtvolle Neuheiten aus der Gruppe der Phtaleïne sind die sich vom Metamidophenol ableitenden Farbstoffe, welche die badische Anilin- und Sodafabrik seit kurzem als Rhodamine in den Handel bringt. Diese basischen Farbstoffe erzeugen höchst zarte und dabei doch vollkommen echte Rosafarben von prächtigem Glanz.

Als Neuheit wurde schliesslich auch das derselben Fabrik patentirte, zu den Oxazinen gehörige Nilblau erwähnt.

Der Vortrag wurde durch Präparate der Farbstoffe und ihrer Bestandtheile, sowie durch Ausfärbungen auf Wolle und Seide erläutert.

Herr Oberst v. Borries legte vor: eine Probe von einem flachsartigen Pflanzenbündel und einen von Herrn Professor v. Fritsch für einen Pferdezahn angesprochenen Fund. Beide Gegenstände wurden 7 m tief im Lehm bei den Fundamentirungsarbeiten zum neuen Schulhausbau auf der „Halle“ gefunden.

Zum Schlusse machte der Vorsitzende auf einen von Herrn Dr. Schmerbitz in Freyburg eingesandten Kaninchenkopf, welcher nach erfolgter Präparirung der Versammlung vorgelegt werden wird, aufmerksam. Das Gebiss dieses Thieres besitzt merkwürdig missgestaltete Schneidezähne.

Schluss der Sitzung 9 $^3/_4$ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 23. Mai 1889.

Anwesend 20 Mitglieder.

Vorsitzender Prof. Dr. Luedecke.

Anfang 8 $^3/_4$ Uhr.

Zu seinem Vortrage in voriger Sitzung über Phtaleïnfarbstoffe theilte Herr Privatdozent Dr. Erdmann den Inhalt der

neuesten Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik mit. Dieses Zusatzpatent betrifft eine „Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Meta-amidophenol-Phtaleïns".

Herr Goldfuss berichtete über einige von ihm zwecks Erforschung der sächsisch-thüringischen Molluskenfauna unternommene Ausflüge und legte die reiche Ausbeute vor. Neue Spezies wurden dabei nicht gefunden, aber neue Beobachtungen über örtliche Vertheilung einiger Spezies gemacht. Die vorliegenden zahlreichen Fundstücke stammten von der Ziegelwiese, der Peissnitz, der Gottsche (Bitterfeld), Zöckritz, Kösen und Pforta.

In der Gottsche wurde Redner von einem Mückenschwarm seltener Grösse befallen und dadurch am weiteren Sammeln verhindert. An den letzeren Punkt anschliessend erörterten die Herren Apotheker Dr. Hornemann, Zwanziger u. Schmidt, sowie die Herren Medizinalrath Dr. Overbeck, Dr. Riehm, Dr. Erdmann u. a. die hauptsächlichsten Gegenmittel gegen mitunter gefährliche Insektenstiche: Ammoniak oder Karbolsäure in Form einer 2—3-prozent. wässerigen oder alkoholischen Lösung.

Weiterhin legte Herr Dr. Teuchert Zweige von Lonicera tartarica aus einem Garten in der Burgstrasse zu Giebichenstein vor und machte auf den vollständig veränderten Habitus dieser Pflanze aufmerkam. Die sonst gegenständigen Blätter sind hier 3—5-zählig. Dr. Riehm bemerkte dazu, dass er die kräftigen Triebe dieser Pflanze öfters dreizählig gefunden hat.

Ferner beobachtete Dr. Teuchert gelegentlich der Untersuchung einer schlechten Butter ausser viel Caseïn ein reichliches Pilzmycelium, wahrscheinlich von Penicillium glaucum, und vermuthet, dass dieser Pilz bereits in der verbutterten Milch enthalten und die Ursache war, weshalb das Caseïn nur unvollständig ausgewaschen wurde.

Herr Medicinalrath Dr. Overbeck spricht über einen neuen (aus einem Gänsemagen isolirten) Lipochrombildner:

„Die Untersuchung des neuen Lipochrombildners, welche mich annähernd ein Jahr lang beschäftigt hat, ist nunmehr zum Abschluss gekommen. Durch Herrn Prof. Zopf ist ihm der Name Staphylococcus rhodochrous zu Theil geworden. Die Zeichnung der drei am besten entwickelten Kulturen hat der academische Zeichenlehrer, Herr Schenk, die Güte gehabt, in künstlicher Weise auszuführen. Ich erlaube mir dieselben vorzulegen, die Abhandlung selbst ein anderes Mal."

Herr Direktor Dr. Steinriede-Wittenberg schenkte der Vereinsbibliothek sein soeben bei Engelmann in Leipzig erschienenes Werk: „Anleitung zur mineralogischen Bodenanalyse unter

Anwendung der neueren petrographischen Untersuchungsmethoden insbesondere zur Bestimmung der abschlämmbaren Theile des Bodens."

Der Vorsitzende, Herr Prof. Luedecke, dankte im Namen des Vereins für das Geschenk und machte dabei auf dieses sehr empfehlenswerthe Werk, welches im Gegensatze zu den ähnlichen Tabellen von Rosenbusch hauptsächlich die landwirthschaftliche Seite des Gegenstandes behandelt, besonders aufmerksam (vergl. hier S. 213).

Schliesslich legte Herr Privatdocent Dr. Erdmann Proben von Kupferstein, Spurkupfer u. s. w. aus den von ihm kürzlich besuchten mansfeld'schen Kupferwerken vor. In der Kupferschlacke finden sich ab und zu auffallend schöne, grosse, briefcouvertförmige Krystalle. Nach dem Urtheil des Vorsitzenden bestehen dieselben aus künstlichem Olivin.

Schluss der Sitzung 10 Uhr. Der Schriftführer:

Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 6. Juni 1889.

Anwesend 15 Mitglieder.

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang 8 1/2 Uhr.

Herr Dr. Erdmann legte einen neuen photographischen Entwickler vor, dessen vorzügliche Eigenschaften von Dr. Andresen in Berlin entdeckt worden sind. Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation bringt diese Neuheit unter dem Namen „Eikonogen" in den Handel. Eikonogen ist ein schön glitzerndes, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver; aus Wasser krystallisirt es in grossen, schön ausgebildeten Krystallen. Es ist das Natronsalz einer Sulfosäure eines Oxynaphtylamins; die freie Säure ist in Wasser schwer löslich und fällt aus der Eikonogenlösung bei Zusatz von Mineralsäuren in kleinen Nadeln aus. — Das Eikonogen bewirkt vermöge seiner stark reducirenden Eigenschaften die vollständige Entwicklung auch wenig belichteter Platten; es ist desshalb von besonderer Bedeutung für die Momentphotographie und seine Einführung bezeichnet einen entschiedenen Fortschritt auf diesem Gebiete, der jedem Amateurphotographen willkommen sein wird.

Ferner legt der Redner ein Bändchen der Bibliothèque de la revue des intérêts matériels en Italie und zwar die von der Société generale des viticulteurs italiens à Rôme (Ing. G. B. Gerletti) herausgegebenen „Notes sur l'industrie et le commerce du vin en Italie avec une carte vinicole") vor. Redner empfiehlt diese Schrift als zeitgemäss jetzt, wo italienische Weine immer mehr Absatz in Deutschland suchen. Der an Ort und Stelle be-

reitete italienische Landwein ist für Ausländer fast ungeniessbar. An der Besprechung dieses Gegenstandes betheiligten sich u. a. die Herren Geh. Rath Dunker, Kobelius, Privatdocent Dr. Ule und Apotheker Zwanziger.

Anknüpfend an diese Mittheilung berichtet Herr Dr. Baumert über weitere Untersuchungen, betreffend das normale Vorkommen von Borsäure im Weine. Für die sächsisch-thüringischen Weine ist bis jetzt von etwa 30 verschiedenen Orten (in und um Freyburg, Naumburg, Halle, Erfurt) festgestellt, dass die genannte Säure, welche man bisher als ein dem Weine zugesetztes Konservirungsmittel ansah, bereits in verschiedenen Theilen des Rebstockes vorhanden ist. Den gleichen Nachweis führte Redner kürzlich in den auf dem Versuchsfelde des hiesigen Landwirthschaftlichen Instituts kultivirten amerikanischen Reben (vitis Solonis, vitis riparia und York Madeira). Zu den bereits bekannten Vorkommnissen der Borsäure in anderen deutschen und den verschiedensten ausländischen Weinen lieferte neuerdings Crampton in Washington weitere bestätigende Untersuchungen für die verschiedensten Weine der Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Der Vortragende berührte dann noch die Frage nach dem Vorkommen von Borsäure in anderen Pflanzenaschen, insbesondere in der Asche des Apfelweins, wo die genannte Substanz bis jetzt nicht gefunden ist, wenn der Apfelwein rein, d. h. nicht mit Traubenwein verschnitten war. In der Besprechung dieses Gegenstandes wünschte Herr Dr. Teuchert bezügliche genauere Angaben bezw. Untersuchungen über Beerenweine.

Weiterhin theilte Herr Dr. Baumert mit, dass ein ihm von Herrn Dr. Schneidemühl übergebenes und als Barmenit[1]) in den Handel gebrachtes Präparat zur Konservirung von Nahrungsmitteln etc. sich im wesentlichen als ein Gemenge von Borax, kohlensaurem Natrium und Kochsalz erwiesen hat. — Das Jannasch'sche Konservesalz enthält (nach einer früheren Mittheilung des Herrn Prof. E. Schmidt im Verein) Salpeter, Kochsalz und Borsäure. Das Oppermann'sche Erhaltungssalz enthält ausser Borsäure und Kochsalz eine organische Substanz.

Herr Privatdocent Dr. Ule sprach über die Entstehung des Durstgefühls bei Reisen unter extremen klimatischen Verhältnissen. Nach Ansicht des Redners wird nur in den heissen Gebieten das Durstgefühl durch den Wasserverlust hervorgerufen, den der Körper durch die gesteigerte Hautausdünstung erleidet; in kalten Gegenden ist dagegen das Entstehen des Durstgefühls auf die Trockenheit der eingeathmeten Luft zurückzuführen.

---

1) Der Fabrikant wohnt in Barmen.

Die wissenschaftlichen Mittheilungen schliessend, sprach Herr Lehrer Schmeil auf Grund eigener Beobachtungen über die Frage, wie kleine Wasserthiere, ohne Dauereier, die heisse, trockene Jahreszeit, in welcher die betreffenden Gewässer austrocknen, überstehen.

Schluss der Sitzung 10½ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Generalversammlung am 15. u. 16. Juni 1889.

Nachdem bei einem um 11 Uhr mit geringer Theilnehmerzahl beginnenden aber allmählich sich stattlich erweiternden Frühschoppen eine Reihe auswärtiger Gäste die gebührende Begrüssung empfangen hatten, versammelten sich Nachmittags um drei Uhr die Mitglieder des Vereins zu einer geschäftlichen Sitzung. Der Vorsitzende, Prof. Dr. Fritsch begann dieselbe, nachdem er den Gästen von nah und fern ein herzliches Willkommen zugerufen hatte, mit einer Darlegung der Kassenverhältnisse. Letztere haben sich aus verschiedenen Gründen im Laufe des verflossenen Jahres verschlechtert. So sind z. B. die Einnahmen an Mitgliederbeiträgen trotz Erhöhung derselben nicht gestiegen, die vom Kultusministerium seither gewährte Beihilfe für die Vereinszeitschrift ist im vorigen Jahre nicht bewilligt worden und die Zeitschrift sowohl, wie die gesteigerte Vereinsthätigkeit haben die Ausgaben vermehrt, sodass sich für das verflossene Vereinsjahr ein Fehlbetrag von ca. 400 Mark ergiebt. Während in Westfalen, Preussen, Schlesien die Provinzialverwaltungen die dort für Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse und Anschauungen wirkenden Vereine erheblich unterstützen, entbehrt unser Verein bis jetzt einer derartigen Beihilfe.

Nach dieser allgemeinen Darlegung der Verhältnisse erstattete der Kassirer, Herr Dr. Teuchert, den Rechenschaftsbericht, zu dessen Prüfung die Herren Oberlehrer Klöber-Quedlinburg, Ober-Postsekretär Kobelius und Buchhändler Tausch erwählt wurden.

Belege Nr.	Einnahme.	ℳ	₰	ℳ	₰
	1. Uebertrag aus vorig. Rechnung	43	96		
	2. Mitgliederbeitrag von 237 Mitgliedern à 9 Mk.	2133	—		
	3. Eintrittsgeld von 13 Mitgliedern à 3 Mark	39	—		
	4. Beitrag von 12 Theilnehmern à 1 Mk.	12	—		
	5. Heftverkauf	1	—		
	6. Zuschuss von Graf Stolberg-Wernigerode	60	—		
	7. Vereinnahmte Porti	82	50		
	Summa:	2371	46	2371	46
	Ausgabe.				
	Tit. I. Zeitschrift.				
	1. Zahlung an Tausch & Grosse für den 61. Band	1500	—		
1 2 u. 3	2. Redaction an Prof. Luedecke für den 60. Band	723	—		
4	3. Taf. an Hellfarth, Gotha f. d. 61. Bd.	106	20		
	Tit. I. Summa:	2329	20	2329	20
	Tit. II. Bibliothek.				
5	Feuerversicherung	26	70	26	70
	Tit. III. Vereinsdiener.				
6 u. 7	Gehalt an den Diener	50	—	50	—
	Tit. IV. Generalversammlung. vacat.				
	Tit. V. Porti.				
ohne	1. Heftversandt	101	40		
do.	2. Porti für Einladungen zu Generalversammlungen	13	09		
do.	3. Postaufträge und Anweisungen .	50	45		
8 a—n	4. Beischlüsse	3	35		
	Tit. V. Summa:	168	29	168	29
	Latus:			2574	19

Belege Nr.		ℳ	₰	ℳ	₰
	Transport:			2574	19
	Tit. VI. Insgemein.				
9 u. 10	1. Redactionsunkosten	31	76		
11	2. Für einen Kranz für ein verstorbenes Mitglied	4	—		
	Tit. VI. Summa	35	76	35	76
	Summa Summarum:			2609	95

Die Einnahme beträgt: Mk. 2371,46
Die Ausgabe beträgt: „ 2609,95
Mithin Fehlbetrag Mk. 238,49.

Geprüft und richtig befunden.

Halle a. S., 15. Juni 1889.

Kloeber. Kobelius. Tausch.

Nachdem die hier Unterzeichneten die Rechnungen geprüft und für richtig befunden hatten, wurde dem Herrn Kassirer Decharge ertheilt.

An den Rechenschaftsbericht über die Kasse schloss sich der Bericht des Herrn Dr. v. Schlechtendal über die Vereinsbibliothek, deren Ordnung durch den Umbau des mineralogischen Institutes in den letzten Jahren sehr verzögert und erschwert wurde. Auch hat sich eine neue Anlage des Bücherverzeichnisses, um dessen Anfertigung sich auch Herr Apotheker Edel namhafte Verdienste erworben, als nothwendig erwiesen und soll bis 1890 fertiggestellt werden. Die Bibliothek wird alljährlich durch Geschenke und Tauschverkehr ansehnlich erweitert, ist aber mehrfach lückenhaft und zur Vervollständigung reichen die verfügbaren Mittel nicht aus.

Dr. Teuchert stellte einen Antrag auf Streichung der Feuerversicherungssumme für die Bibliothek, den er aber wieder zurückzog.

In weiterer Berathung über die Mittel und Wege, durch welche eine Verbesserung der pecuniären Lage des Vereins herbeizuführen sei, wurden zunächst die vom Vorstande in besonderer Sitzung gefassten Beschlüsse, das Kultusministerium um fernere Gewährung der seitherigen, im letzten Jahre aber nicht gewährten Beihilfe, sowie die Provinzialverwaltung ebenfalls um eine solche zu ersuchen und den Fehlbetrag aus den laufenden Einnahmen dieses Jahres zu decken, gebilligt.

Selbst wenn diese Massnahmen nicht erfolglos bleiben soll-

ten, muss jedoch, wie zuerst Prof. v. Fritsch erklärte, ernstlich an eine Verkleinerung der Zeitschrift für Naturwissenschaften gedacht werden.

Dr. Riehm führte aus, dass eine Beschränkung der Zeitschrift seiner Meinung nach nicht sehr zu beklagen wäre; wenn dafür eine Erweiterung des Korrespondenzblattes eintrete. Diese Ausführungen wurden von den Herren Prof. Brasack-Aschersleben, Dr. Baumert und Dr. Erdmann wirksam unterstützt, sodass schliesslich ein von Herrn Prof. Brasack gestellter, die Baumert-Riehm'schen Anträge vereinigender Antrag einstimmig angenommen wurde, dahingehend: einen Ausschuss von 3 Vorstands- und 4 Vereinsmitgliedern zu ernennen, welcher über die Art der Weiterführung der Zeitschrift vom 1. Januar 1890 ab baldmöglichst berathen und ihre Beschlüsse sämmtlichen Mitgliedern so zeitig mittheilen soll, dass darüber in der nächsten Hauptversammlung entschieden werden kann.

In diesen Ausschuss wurden gewählt die Herren: Professor v. Fritsch, Prof. Luedecke, Dr. Riehm, Oberpostsekretär Kobelius, Oberingenieur Beeg, Dr. Schneidemühl, Buchhändler Tausch.

Zu dem Antrag Luedecke betreffend „Aufhebung der studentischen Theilnehmerschaft" nehmen die Herren Dr. Teuchert und Dr. Schneidemühl das Wort, ohne denselben zu befürworten. Dr. Schneidemühl empfiehlt dagegen, diese bis jetzt provisorische Einrichtung zu einer dauernden zu machen. Sein diesbezüglicher Antrag wird auf die Tagesordnung der Herbstversammlung gelangen.

Schluss der geschäftlichen Sitzung $4^1/_2$ Uhr.

Den Vorsitz der sich unmittelbar anschliessenden wissenschaftlichen Sitzung übernahm Herr Prof. Dr. Brasack aus Aschersleben, der die Sitzung mit einem längeren Vortrage über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der Saccharinindustrie begann. Auf Grund eines kürzlich ausgeführten Besuches der Saccharinfabrik von Fahlberg & List in Salbke bei Westerhüsen an der Elbe war der Vortragende in der Lage, unter Vorführung zahlreicher Präparate so eingehend über diesen Süssstoff zu berichten, wie es bisher in unserm Vereine noch nicht geschehen war. Indem wir bezüglich des Allgemeineren auf die früheren Mittheilungen von Dr. Teuchert, Dr. Erdmann und Dr. Baumert[1]) verweisen, sei hier als neu oder doch weniger bekannt Folgendes aus dem interessanten Vortrage hervorgehoben.

Ausser dem freien Saccharin gelangt das mit Soda dargestellte Natronsalz unter dem Namen „lösliches Saccharin"

1) Diese Zeitschrift, Bd. LIX (1886), 64, 385, 388.

in den Handel. Bestimmte abgewogene Mengen von Saccharin (je 0,017 g) hat man in den Saccharintabletten vor sich; dieselben sind aus einem Gemisch von 1 Th. Saccharin und 3 Th. Natriumdicarbonat gepresst.

Bei Magen- und Darmcatarrhen, dann namentlich auch zur Versüssung der Kindermilch wird das Saccharin besonders empfohlen, da es naturgemäss nicht wie der Zucker milchsäurebildend wirken kann, dagegen eine gelinde antifermentative Wirkung ausübt. Von complicirteren Saccharinpräparaten, die fast sämmtlich zur Prüfung vorgelegt wurden, seien ausser den (fast geschmacklosen) Verbindungen des Saccharins mit Chinin u. a. Basen erwähnt: Stärkezucker und Stärkesyrup, Bonbons aus Stärkezucker, Gesundheitskakao, alle mit Saccharin gesüsst; ebenso Diabetikersekt, Expeditionsthee (mit eingepresster Saccharintablette). Lina Morgenstern hat ein Kochbuch geschrieben mit besonderer Berücksichtigung der Würzung der Speisen durch Saccharin. Die Produktion des Saccharins mit kaum 1 Centner täglich ist noch nicht sehr bedeutend. Das nicht käufliche reine Saccharin soll die 400-fache Süssigkeit des Rohrzuckers besitzen, während das Handelsprodukt nur etwa 250-mal so süss ist als Rohrzucker. — Der neue belgische Zoll auf Saccharin beträgt 120 Franc pro Kilo.

Herr Lehrer Klöber aus Quedlinburg legt Stücke einer Haupt- und einer Nebenwurzel von den bei Osnabrück mit grossen Schwierigkeiten zu Tage geförderten Sigillarienbäumen vor, auf die der Verein durch Herrn Prof. Dr. v. Fritsch schon seinerzeit aufmerksam gemacht wurde.

Sodann spricht Herr Dr. Baumert über Gewürzverfälschung unter Vorlegung verschiedener Sorten von Matta, von Kunstpfeffer und Kunstkaffee. Legt man die künstlichen Kaffeebohnen in Wasser, so färbt sich das Wasser und die Bohnen weichen auf; ein Verhalten, an dem jeder Laie dieses eigenartige Verfälschungsprodukt auch in Mischung mit echtem gebrannten Kaffee leicht erkennen kann. In Köln existiren zwei Fabriken, welche sich allein mit der Herstellung von Maschinen zur Kunstkaffeebereitung befassen; ein Umstand, an dem man am besten die Ausdehnung bemessen kann, in welcher diese Fälschungspraktik betrieben wird.

Dr. Teuchert bemerkt dazu, dass die Erkennung der Matta in Gewürzpulvern dem forensischen Analytiker bedeutende Schwierigkeiten bereitet. Am leichtesten sind noch unter dem Mikroscop die Brandsporen nachzuweisen, welche durch Verwendung von schlechtem Getreide in die Matta zu gelangen pflegen.

Zum Schluss spricht Dr. Erdmann über Primulinfarbstoffe und Ingrainfarben. An die auf der Herbstversammlung in Schönebeck von demselben Redner besprochenen Baumwollfarbstoffe (vgl. diese Zeitschrift Bd. 61, 615—617), die auch

als substantive Farbstoffe bezeichnet werden, schliesst sich bezüglich seines Verhaltens zur Pflanzenfaser ein schwefelhaltiger gelber Farbstoff an, der neuerdings von der Firma Brooke, Simpson & Spiller in London (als „Primulin"), von Dahl & Co. in Barmen (als „Chromogen") und von J. R. Geigy in Basel (als „Polychromin extra") in den Handel gebracht wird. Das Primulin ist kein Azofarbstoff, sondern ein sich vom Thioparatoluidin ableitendes primäres Amin. Es färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Bade lebhaft gelb; diese Färbung schlägt in ein ganz unbeständiges Orange um, wenn man die Baumwolle noch feucht in eine sehr verdünnte salzsaure Lösung von salpetriger Säure bringt:

$$R-NH_2 + HNO_2 + HCl = R-N=NCl + 2H_2O.$$

Diese unbeständige Diazoverbindung geht aber ihrerseits in beständige Azofarbstoffe über, wenn man die Baumwolle, auf der die Verbindung fixirt ist, in die alkalische Lösung eines Phenols taucht:

$$R-N=NCl + C_6H_5OH = R-N=N-C_6H_4OH + HCl.$$

Je nach der Wahl des Phenols kann man verschiedene Färbungen erzeugen: das Phenol par excellence (Karbolsäure) liefert goldgelbe, Resorcin orange, β-Naphtol braune Nuancen. Diese Vorgänge werden durch Experimente erläutert.

Schluss der wissenschaftlichen Sitzung 7½ Uhr.

Es folgte noch eine kurze Berathung über die Herbstversammlung, für welche Aschersleben als Versammlungsort in Aussicht genommen wurde.

Der Rest des Abends wurde im Garten der „Stadt Hamburg" der Erholung und weiteren persönlichen Aussprache gewidmet.

Präsenzliste der Generalversammlung vom 15. u. 16. Juni.

Dunker, Geh. Bergrath a. D.	Halle
Dr. K. v. Fritsch, Professor	do.
Prof. Dr. Brasack, Oberlehrer	Aschersleben
Dr. H. Erdmann, Privatdocent	Halle
Dr. v. Schlechtendal	do.
Tausch, Buchhändler	do.
Dr. Baumert, Privatdocent	do.
Dr. G. Schneidemühl	do.
Dr. M. Gerlach	do.
Dr. Rosenthal	Rattmannsdorf bei Delitz a/B.
H. Scheer, Gymnasiallehrer	Königsberg in Pr.
Behrens, Privatgelehrter	Halle

Bier, Lehrer	Halle
Dr. W. Ule, Privatdocent	do.
Zwanziger, Apotheker	do.
Schmidt, Apotheker	do.
Wagner, Rentier	do.
Klöber, Lehrer	Quedlinburg.
Dr. Heyer	Halle
Kobelius, Oberpostsekretär	do.
Dr. Teuchert, Handelschemiker	do.
Glass, Direktor	Merseburg
Schmeil, Lehrer	Halle
Kahnt	Ermsleben
Beeg, Oberingenieur	Halle
v. Borries, Oberst a. D.	do.
Dr. Wiener, Privatdocent	do.

Am Sonntag, den 16. Juni fand der beabsichtigte

Ausflug nach Wettin und Cönnern

statt.

Der trübe Himmel hatte wohl manchen abgeschreckt, der sonst an dem Ausfluge theilgenommen hätte. Indessen fanden sich doch zu früher Morgenstunde 12 Herren am Landungsplatze der Dampfer ein, um zwischen den Ufern der fröhlichen Saale nach Wettin zu fahren. Als nach etwas regnerischer Fahrt die zwar mit Kassirer und Bibliothekar, nicht aber mit dem Vorsitzenden versehene, also annoch führerlose Schaar sich im „Schwarzen Adler“ zu Wettin gütlich that, gesellte sich zu allseitiger Freude und Genugthuung Prof. v. Fritsch zu ihnen, der mit der Eisenbahn nach Wettin nachgefahren war. Derselbe übernahm nun die Führung zunächst durch die Halden von Wettin, dann weiter durch die Ottweiler Schichten. In Friedeburg wurde Rast gemacht, um dann über die Georgsburg nach Cönnern zu wandern, von wo aus Abends die Rückfahrt mit der Eisenbahn angetreten wurde.

Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung am 20. Juni 1889.

Vorsitzender Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anwesend 13 Mitglieder.

Anfang $8^3/_4$ Uhr.

Zu neuen Mitgliedern werden vorgeschlagen: Herr Eugen Gressler, Fabrikbesitzer in Halle, Mühlgraben 13 (durch die Herren Dr. Teuchert, Dr. Baumert, Prof. v. Fritsch) und Herr cand. phil. und rer. nat. Hermann Oehlert in Quedlinburg,

Steinbrücke 9, I (durch die Herren Schellwien, Dr. Baumert und Prof. v. Fritsch).

Herr Oberst v. Borries legte eine Reihe von rothen Feuersteinen aus Cröbeln bei Liebenwerda vor, welche die Herren Seligmann dem Provinzialmuseum übersandt haben. Die Funde zeigen viele fossile Abdrücke.

Herr Goldfuss bespricht das Vorkommen der italienischen Helix cingulata. Am Comersee, in Toskana, Nizza heimisch, pflegt diese Schnecke nördlich nur bis Bozen vorzudringen. Wird das Thier jedoch verschleppt, wie ein hier vorgelegtes, in dem Garten des Landgutes Goddula bei Dürrenberg aufgefundenes Exemplar, so bewahrt es seine Lebensfähigkeit sehr lange. Bei Aschersleben, wo die Cingulata vor einigen Jahren ausgesetzt wurde, hat sie sich sogar vollständig eingebürgert; die von dort vorliegenden Exemplare zeigen aber gegenüber den ursprünglichen so auffällige Veränderungen, dass man sie als besondere Species auffassen muss.

Ferner legte derselbe Redner ein reiches und besonders zierliches Vorkommen von lebenden zart- und weissbehaarten Aphislarven (Blattläusen) vor, die sich auf einer Lonicera eingenistet hatten.

Prof. Luedecke sprach über ein neues Axinitvorkommen unter Vorlegung einiger Handstücke. Der Axinit wurde von Rammelsberg, der die ersten genauen Analysen dieses Minerals ausführte, für ein Orthosilicat gehalten. Whitfield führte jedoch den Nachweis, dass diese Anschauung sich mit seinen wie auch mit den Rammelsberg'schen Analysen nicht vereinigen lässt; dagegen hat die von Dr. Baumert ausgeführte Analyse des vorliegenden neuen Axinitvorkommens gezeigt, dass dieses Mineral die Formel

$$\left.\begin{array}{l} H_4\,(Mg, Fe, Mn, Ca)_{20}\,Si_{11}\,O_{44} \\ (Al, Fe, B)_{12}\,Si_9\,O_{36} \end{array}\right\} = \begin{array}{l} H_4\,(Ca^{270}/_{17}\,Mg^{25}/_{17}\,Fe^{25}/_{17}\,Mn^{20}/_{17})\,Si_{11}\,O_{44} \\ Al^{36}/_5\,Fe^4/_5\,B_4\,Si_9\,O_{36} \end{array}$$

besitzt, dass also hier in der That ein Orthosilicat vorliegt.[1]) Als direktes Contaktmineral im Kalkstein an der Grenze des Harzer Granites gebildet, enthält dieser Axinit bedeutend mehr Kalk als die bisher analysirten.[2])

Im Anschluss an den Vortrag des Herrn Prof. Dr. Brasack auf der Generalversammlung (s. o.) sprach ferner Dr. Baumert

---

1) Seite 13 ist in der dort gegebenen Formel ein Druckfehler vorhanden.

2) Trotzdem stimmt, wie S. 1 etc. gezeigt wurde, das übrige Verhalten mit den Eigenschaften der Axinite überein. Wie nun die Analysenbefunde Rammelsbergs, Whitfields und Baumerts zu vereinigen sind, darüber müssen weitere Analysen Aufschluss geben.

über den „Nachweis des Saccharin's im Weine, Zuckerwaaren und dergl." nach den Methoden von Herzfeld, Reischauer, Schmitt und Pinette sowie von Börnstein.

Alle diese Methoden gründen sich zunächst darauf, dass sich das Saccharin dem mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure angesäuerten Untersuchungsobjecte durch Aether entziehen lässt, nach dessen Verdunstung das etwa vorhandene Saccharin im Rückstande bleibt.

Zum Nachweise des Saccharin's schmilzt man diesen Rückstand nach Herzfeld mit Kalihydrat und oxydirt die Lösung, wobei der Schwefel des Saccharins zu Schwefelsäure oxydirt und als solche durch Chlorbaryum in saurer Lösung nachgewiesen wird. Dasselbe geschieht bei der Methode von Reischauer, welcher den auf Saccharin zu prüfenden Rückstand mit Soda und Salpeter schmilzt.

Da alle schwefelhaltigen organischen Substanzen bei der angedeuteten Behandlung Schwefelsäure liefern, so sind die beiden eben erwähnten Methoden für den Nachweis des Saccharins nur von zweifelhaftem Werthe. Dieselben setzen selbstverständlich auch voraus, dass die benutzten Schmelzmittel an sich absolut frei von Schwefelsäure bzw. Sulfaten sind.

Viel besser ist das Schmitt-Pinette'sche, speciell für Wein bestimmte Verfahren des Saccharinnachweises; es beruht darauf, dass die in Rede stehende Substanz bei der Kalischmelze Salicylsäure liefert, welche man der mit Schwefelsäure sauer gemachten Schmelzlösung durch Aether entzieht und in bekannter Weise (Violettfärbung durch Eisenchlorid) constatirt.

Diese Methode setzt voraus, dass der auf Saccharin zu untersuchende Wein nicht schon Salicylsäure (Conservirungsmittel) enthält.

Die characteristischste Reaction auf Saccharin ist die von Börnstein[1]) angegebene; sie beruht darauf, das Saccharin beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und ein wenig Resorcin einen schön grün fluorescirenden Farbstoff liefert. Zu diesem Zwecke verdünnt man das erkaltete Reactionsproduct von Saccharin, Resorcin und Schwefelsäure mit Wasser und macht die Lösung alkalisch.

Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich, 1 mg Saccharin liefert noch immer soviel von jenem Farbstoffe als nöthig ist, um 5—6 l Wasser eine deutliche grüne Fluorescenz zu verleihen.

Die angedeuteten Reactionen wurden vom Vortragenden durch Versuche erläutert und erwähnt, wie die zuletzt angeführte Farbenreaction von dem Saccharin feindlich gesinnten Chemikern

1) Zeitschr. anal. Chem. 27, 165.

dazu benutzt würde, diesen mit Fug und Recht praktisch vielfach verwendbaren Süssstoff in den Augen des Publikums als eine gesundheitsschädliche Substanz zu verdächtigen.

Dr. Erdmann bemerkt dazu, dass der aus Saccharin mit Resorcin entstehende Farbstoff in Konstitution und Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem aus Phtalanhydrid und Resorcin entstehenden Fluoresceïn (vgl. S. 191) besitzt. Die Börnstein'sche Reaktion auf Saccharin wurde von Hooker[1]) für unbrauchbar erklärt, weil reines Resorcin beim Erhitzen mit Schwefelsäure auch fluorescirende Produkte ergäbe. Dieser Einwand wurde indess von Börnstein[2]) mit Recht zurückgewiesen, indem er namentlich den ausserordentlichen Unterschied in der Stärke der Fluorescenz bei Anwesenheit bezw. Abwesenheit von Saccharin betonte und gleichzeitig seine Methode des Saccharinnachweises nochmals derart präcisirte, dass die Reaktion selbst in den Händen unerfahrener Chemiker ein sicheres Resultat ergeben muss.

Schluss der Sitzung $10^1/_2$ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. Erdmann.

Sitzung am 27. Juni 1889.

Anwesend 16 Mitglieder.

Vorsitzender Herr Prof. v. Fritsch.

Anfang $8^1/_2$ Uhr.

Der Vorsitzende begrüsste zum Beginne der Sitzung im Namen des Vereins das auswärtige Mitglied, Herrn Staatsrath Prof. Dr. Kobert, Direktor des pharmakologischen Instituts zu Dorpat. Sodann wurden die in der Sitzung vom 20. Juni angemeldeten Herren Fabrikbesitzer E. Gressler und cand. rer. nat. H. Oehlert zu Mitgliedern proclamirt.

Die wissenschaftlichen Mittheilungen begann Dr. Heyer mit einem Bericht über die Geschichte der Sperlinge in Amerika. Die erste Einführung dieser Thiere in den Vereinigten Staaten fand 1850 statt, ohne dass eine schnelle Vermehrung erfolgte. Spätere Einführungen gelangen allerdings ausgezeichnet, aber ohne die erhofften Wirkungen. Die in Rede stehenden Vögel machten sich nicht wesentlich durch Vertilgung von Insekten verdient, vertrieben vielmehr viele insektenfressende Vögel von ihren Nistplätzen und vermehrten sich so stark, dass ihre Unzahl jetzt dort vielfach als Landplage empfunden wird; die Mittel, welche man angewandt hat, um den unliebsamen Gast wieder los zu werden, haben nichts gefruchtet. Der Sperling hält sich, wie in der alten so auch in der neuen Welt namentlich in den

1) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 3395.
2) Daselbst 3396.

Städten auf, geht erst nachher auf das Land und nährt sich namentlich von Körnern; wo der Ackerbau aufhört, kommt er nicht vor. Eine kolorirte Karte in einem vorgelegten, von dem amerikanischen Ackerbau-Ministerium herausgegebenen Jahresbericht [1]) illustrirt, welches grosse Gebiet dieser Einwanderer bereits in Amerika erobert hat. — Bei der sich anschliessenden Discussion sind alle Redner darüber einig, dass der Spatz im Allgemeinen mehr Schaden als Nutzen stiftet.

Herr Prof. Dr. Kobert trägt über eine bei Dorpat nicht seltene glänzend schwarze Varietät der Kreuzotter vor. Sie steht der anderen Kreuzotter an Giftigkeit nicht nach, übertrifft sie sogar vielleicht noch in dieser Hinsicht. Der Vortragende behandelt ferner die Wirkung des Strychnins als Gegengift bei Schlangenbiss. Nach den in dem Dorpater Institut ausgeführten Untersuchungen ist das Strychnin nur gegen die Schlangenbisse von heilsamer Wirkung, bei welchen Lähmungserscheinungen in der Art wie bei den australischen Giftschlangen auftreten.

Bei der sich anschliessenden Discussion bemerkt Dr. Erdmann, dass ihm in Ostpreussen wieder eine andere, nämlich eine mattschwarze Kreuzottervarietät vorgekommen ist. Professor v. Fritsch glaubt die Entstehung dieser schwarzen Varietäten durch eine eigenthümliche Art von mimicry erklären zu sollen.

Ein aus Südrussland stammendes, dreitheiliges Exemplar der Frucht von Juglans nigra gab Herrn Dr. Heyer Gelegenheit zu einer Bemerkung über die Entwicklung zweier Keime aus einer solchen dreitheiligen Frucht.

Prof. Dr. Kobert theilt ferner einiges über die Alkaloide der Calabarbohne, der Nuss von Physostigma venenosum mit. Die renommirte Fabrik von Boehringer stellt neuerdings ausser dem schon länger im Handel befindlichen Eserin aus diesen Nüssen ein zweites Präparat, das Eseridin dar. Nach Ebert in Berlin ist das Eseridin nicht so giftig wie Eserin. Der Vortragende fand die Wirkungen der beiden Alkaloide völlig analog; Eserin wirkt aber 4—6 mal stärker als das überdies theurere Eseridin. Bei Pflanzenfressern sind diese Körper als Drastica sehr gut arzeneilich verwendbar; bei Fleischfressern und homo sapiens treten bei Application des Eserins wie des Eseridins sogleich Vergiftungserscheinungen auf. Das Eseridin soll erst bei der Verarbeitung der Calabarbohne entstehen. — Eine andere, ähnliche Bohne, die Kalibohne, kommt neuerdings aus Afrika. Sie stammt von einer Mucuna, aber nicht von Mucuna urens. Die Kalibohne enthält reichlich Eserin; ein anderes Alkaloid findet sich in derselben nicht. Durch Atropin als Gegenmittel werden, wenigstens bei Pferden, die nach Eserineingabe auftretenden Vergiftungserscheinungen sicher aufgehoben.

---

1) Report of the Commissioner of Agriculture 1886.

Dr. Erdmann theilt mit, dass u. a. unser Vereinsmitglied Kreisthierarzt Dr. Schneidemühl das Eserin in der Veterinärpraxis bereits lange Zeit mit bestem und durchschlagendstem Erfolge anwendet.

Derselbe berichtet über Ira Remsens neueste Untersuchungen betreffend Saccharin und hob hervor, dass dasselbe, nach einem neuen Verfahren analysirt, sich nur etwa zur Hälfte aus der süssen Orthoverbindung, zum grösseren Theile aber aus der nicht süssen Paraverbindung bestehend erwiesen habe. Augenscheinlich sei die Technik auf diesem Gebiete noch sehr mangelhaft, sodass constant zusammengesetzte, reine Präparate gegenwärtig noch nicht mit Sicherheit zu erzielen seien. Auch Herr Prof. Kobert bemängelt die schwankende Zusammensetzung des Handels-Saccharins und erwähnte dann noch die Anwendung des Fluoresceïns zur Untersuchung des Auges.

Der Schriftführer:
Dr. Erdmann.

Literatur.

Ostwald, Klassiker der exacten Wissenschaften. 1. Ueber die Erhaltung der Kraft von H. Helmholtz. Leipzig, Engelmann.

Jedermann in der Provinz, welcher sich mit Forschungen auf dem Gebiete der exacten Naturwissenschaften befasst, weiss, mit welchen Schwierigkeiten es häufig verbunden ist, sich die Originalliteratur über den betreffenden Gegenstand zu verschaffen. Einestheils sind die betreffenden Folgen grosser zusammenhänder Werke gar nicht in den Bibliotheken, welche durch ihre schwachen Mittel gewöhnlich nur in der Lage sind, eine Specialität — meistens die durch den Leiter selbst gepflegte — vollständig literarisch zu besitzen und andererseits werden einzelne Sachen aus grossen kostbaren Werken nur höchst ungern versandt. Durch diese Schwierigkeit wird es gewöhnlich verursacht, dass der historische Theil selbst ausgezeichneter experimenteller Arbeiten nur mager ausfällt und ist der historische Sinn bei den Jüngeren der exacten Wissenschaft nur schwach entwickelt. Mit um so grösserer Freude muss es daher begrüsst werden, wenn eine Buchhandlung im Verein mit einer grösseren Anzahl renommirter Gelehrter es unternommen hat, die hauptsächlichsten grundlegenden Arbeiten auf den Gebieten der Mathematik, Astronomie, Physik, Chemie, Krystallkunde und Physiologie neu in billiger Ausgabe (Bogen 20 Pfg.) erscheinen zu lassen. Die allgemeine Hauptredaction führt der Professor der physikalischen Chemie in Leipzig Dr. Ostwald, die einzelnen anderen Zweige werden von Dr. Bruns (Astronomie), Wangerin-Halle (Mathema-

tik), Prof. Groth-München (Krystallkunde), Prof. Bunge-Basel (Physiologie), Prof. Pfeffer-Leipzig (Pflanzenphysiologie), Prof. v. Oettingen-Dorpat (Physik) redigirt werden.

Jede Abhandlung bildet ein Heft und wird in Leinwand gebunden abgegeben. Wir wünschen dem neuen Unternehmen, von welchem nur die erste Lieferung mit dem obengenannten Titel vor uns liegt, reichen Erfolg.

Halle a. S. Luedecke.

Wildermann, Dr. Max, „Jahrbuch der Naturwissenschaften 1888/89". Mit 18 in den Text gedruckten Holzschnitten. Freiburg i/B., Herder'sche Verlagsbuchhandlung 1889.

Auch in diesem Jahre ist das Jahrbuch mit neuen Mittheilungen auf den Gebieten der Physik, Chemie, chemischen Technologie, Mechanik, Astronomie, mathematischen Geographie, Meteorologie, physikalischen Geographie, Zoologie, Botanik, Forst- und Landwirthschaft, Mineralogie, Geologie, Anthropologie, Urgeschichte, Medicin, Handel, Industrie, Länder- und Völkerkunde reich ausgestattet erschienen. In sachgemässer Weise werden auf jedem dieser Gebiete einige der hauptsächlichsten neuen Erscheinungen abgehandelt und die Abhandlungen dort, wo es nöthig erscheint durch gut ausgeführte Holzschnitte illustrirt.

Die Richtung der einzelnen Aufsätze ist durchaus populär gehalten, weitschweifige und breite theoretische Ausführungen sind vermieden worden, so dass der Laie dem Fachmanne überall hin bequem und mit Lust und Liebe zur Sache zu folgen in der Lage ist.

Da sich der Leserkreis des recht gut ausgestatteten Jahrbuchs bereits in erfreulichster Weise erweitert hat, so bedarf es einer besonderen Empfehlung durchaus nicht mehr.

Halle a. S. Luedecke.

Hammeran, Dr. A., „Urgeschichte von Frankfurt a/M. und der Taunusgegend"; mit einer archäologischen Karte; Frankfurt a/M., Verlag von Mahlau und Waldschmidt.

In einer Vorbesprechung giebt der Verfasser einen Ueberblick über die historische Entwickelung der Literatur über das oben genannte Gebiet. Den Kern des Buches theilt er in folgende Kapitel ein: die archaische Zeit, die römische Periode, die Zeit der Merovinger, die Römerstrassen, der Limes, Fundstätten, Römische Truppenkörper des Taunusgebiets und alphabetisches Verzeichniss der Fundorte.

In der archaischen Periode verweilt der Verfasser besonders bei den Ringwällen des Taunus; insbesondere weist er darauf hin, dass alle Lebensgewohnheiten der alten Germanen dagegen

sprächen, dass dieselben jemals diese Ringwälle bewohnt hätten; auch dagegen spricht er, dass die Ringwälle als Zufluchtsstätten in der Stunde der Gefahr von den Germanen benutzt worden seien; die betreffenden Gründe müssen wir dem Selbststudium des Lesers überlassen, sie würden uns zu weit abführen. Bei den Hügelgräbern, Brandgräbern etc. wendet sich der Verfasser gegen die Classificationswuth einzelner Forscher, welche aus dem in dem betreffenden einzelnen Grabe gemachten Funde die Periode bestimmen wollen, zu welcher dieses Grab gehört habe. Schliesslich bespricht er die Monolithe und Pfahlbauten. Recht interessant sind die folgenden Kapitel, welchen die schriftlichen Ueberlieferungen und die in den betreffenden Gegenden gemachten Funde zu Grunde liegen, geschrieben. Sehr lehrreich ist die beigegebene Karte im Maassstab 1 : 100000 und in Lehmannscher Bergstrichmanier ausgeführt. Hier sind eingetragen in blauer Farbe die vorrömischen Funde, Grabfunde, Hügelgräber, verschleifte Hügelgräber, Strassen und Befestigungen, in rother die Relicten der Besetzung des Landes durch die Römer: die Strassen, Limes, Wasserleitungen, Brücken, Castelle, Wohnplätze, Gräber und die Einzelfunde und endlich blau und roth sind die fränkischen Reihengräber.

Von der Römerstadt bei Heddernheim wird ein gesonderter Plan 1 : 25000 beigegeben. Die gute Ausstattung sowohl, als der gediegene Inhalt und der elegante Styl empfehlen das Buch allen Interessenten.

Halle a. S. Luedecke.

H. Vogel, Prof. Dr., Photographische Mittheilungen. Zeitschrift des Vereins zur Förderung der Photographie und der Deutschen und Schlesischen Gesellschaft von Freunden der Photographie. 25. Jahrgang mit 15 Kunstbeilagen und 22 in den Text gedruckten Holzstichen, Berlin, Robert Oppenheim. 1888/89.

Die genannte Zeitschrift feiert in diesem Jahr ihr 25-jähriges Stiftungsfest und wünschen wir derselben hierbei, dass es ihr vergönnt sei, noch recht oft dieses Jubiläum in gleicher Frische und in gleicher Productionskraft feiern zu können wie dieses erste.

Früher war diese Zeitschrift nur das Organ des Vereins zur Förderung der Photographie, später nahm sie auch die Publicationen der deutschen und der schlesischen Gesellschaft von Freunden der Photographie auf. Wohl keine andere Erfindung hat in den letzen 25 Jahren so grossartige Fortschritte gemacht wie die Photographie; genügte früher ein 4-wöchentliches Erscheinen des Vereinsorgans, so erscheinen die photographischen Mittheilungen jetzt alle 14 Tage.

In denselben finden wir über fast alle Theile der photographischen Praxis wichtige Aufschlüsse und Mittheilungen, wodurch die Zeitschrift eine wahre Fundgrube für den alleinstehenden Wissenschafter, Künstler, Industriellen etc. geworden ist.

Dass nur Wissenswerthes und in der Praxis Bewährtes in dem Gesellschaftsorgan publicirt wird, dafür bürgt der auf dem Gebiete der photographischen Chemie weit bekannte Name des an der Spitze des photochemischen Laboratoriums der kgl. technischen Hochschule zu Charlottenburg stehenden Prof. Dr. Vogel.

Neben den Verhandlungen der Gesellschaft birgt der Band 15 Kunst-Beilagen, welche die Art und Weise der Darstellung mittelst verschiedenartiger photographischer Verfahren zur Anschauung bringen sollen.

Wir wünschen den photographischen Mittheilungen eine weite Verbreitung in Fachkreisen.

Halle a. S. Luedecke.

Schnauss, W. K. Burton's A. B. C. der modernen Photographie. 4. vermehrte Auflage mit 15 Abbildungen. Düsseldorf, Liesegang's Verlag.

Bei der vielfachen Anwendung der Photographie im practischen Leben, der Wissenschaft und Kunst wird gewiss Vielen vorliegende Anleitung zur Erlernung dieser wichtigen Kunst hoch willkommen sein.

Der Verfasser hat den Stoff in 19 Abschnitte eingetheilt; dieselben haben folgenden Inhalt: 1. Der Apparat, 2. die Chemikalien, 3. das Dunkelzimmer, 4. das Belichten, 5. die Entwickelung mit Eisenoxalat, 6. die Entwickelung mit Pyrogall, 7. das Objectiv, 8. Landschaftsaufnahmen — Anwendung der verstellbaren Visirscheibe und des verschiebbaren Objectivbrettes, 9. Momentaufnahmen, 10. Portraitaufnahmen, 11. Fehler und deren Abhilfe, 12. Verlacken und Firnissen, 13. Papiernegative und Gelatinefolien, 14. Copiren und Tonen mit gesilbertem Albuminpapier, Fixiren, 15. Silbern des Albuminpapiers, 16. Fehler beim Silberdruck und deren Abhilfe, 17. Platindruck — Aristodruck — Schnelldruckpapiere, 18. Vignettiren, Einkopiren von Wolken in Landschaftsnegative, 19. Diapositive, Projectionsphotogramme.

Das Büchelchen ist gut ausgestattet und die Abbildungen stehen auf der Höhe der Zeit.

Halle a. S. Luedecke.

Hintze, Prof. Dr. C., Handbuch der Mineralogie. I. Lieferung mit 63 Abbildungen im Text. Leipzig, Veit & Co.

Seit der letzten Auflage des System of Mineralogy by J. D. Dana ist auf dem Gebiete der Mineralogie kein Handbuch dieser

Wissenschaft erschienen, welches die bis jetzt publicirten Resultate des lawinenartig sich häufenden Materials wohl geordnet zusammenstellt und so dem Leser einen ungefähren Eindruck des jetzigen Standes der Mineralogie zu geben geeignet ist. Da dieses System nun gar noch in einer Sprache geschrieben ist, welche Vielen nicht geläufig ist, so ist es mit umso grösserer Genugthuung zu begrüssen, dass in der Sprache des Landes, in welchem die Mineralogie geboren und auch zum grössten Theile und am stärksten Nahrung gefunden hat, ein Werk erscheint, welches sich mit Fug und Recht würdig an die Seite des Systems des grossen Amerikaners stellen kann. Beide werden das mit einander gemein haben, dass ihnen ein allgemeiner Theil „die Physiologie" fehlt, beide beschränken sich auf den speciellen Theil, die Physiographie. Doch scheint das Werk des deutschen Forschers nicht nur ungleich umfangreicher werden zu sollen, sondern es finden sich auch bei den Angaben über die Geschichte und die Vorkommnisse alle jene Mittheilungen über optische Anomalien und Erklärungen derselben etc., welche wir sonst in einem allgemeinen Theil zu finden pflegen. — Das Werk beginnt mit demjenigen Theile, welcher wohl immer am meisten Anklang bei den Fachgenossen gefunden hat, mit Silicaten, und zwar mit der Gruppe der Orthosilicate, welche allerdings später den Beginn des zweiten Bandes bilden werden.

Bei den einzelnen Gruppen wird zuerst der Name gegeben, sodann die einzelnen Glieder mit ihrer chemischen Zusammensetzung aufgezählt und schliesslich die allgemeinen Beziehungen der Gruppenglieder zu einander angeführt. Bei jedem einzelnen Minerale wird zuerst der Name genannt, sodann werden die chemische Formel, das Axenverhältniss, die Angabe sämmtlicher bis jetzt bekannten Krystallformen, und die wichtigsten Normalenwinkel aufgezählt. Die Flächenbezeichnung geschieht in Miller-schen Jndices und Naumann'schen Zeichen.

Hieran schliessen sich Angaben über den Habitus, die übrigen physikalischen Eigenschaften, das Löthrohrverhalten, die Geschichte des Minerals und die Charakteristik der Vorkommen. Bei denselben findet man auch die Combinationen der einzelnen Fundpunkte, Paragenesis, Pseudomorphosen und Literatur im Speciellen angegeben. Die Fundorte sind theils historisch, theils geographisch geordnet, so wie es für den einzelnen speciellen Fall am practischsten war.

Zum Schluss finden sich die Analysen und die Art der künstlichen Darstellung angeführt. Zahlreiche den Originalabhandlungen entnommene Bilder begleiten die Lieferung; dieselben sind theils in der gewöhnlichen Parallelperspective, theils im Aufriss etc. entworfen; leider ist von der Kugelprojection Abstand genommen; dieses wichtige Hilfsmittel der Orientirung

hätte einem sonst so vollkommenen Werke doch nicht fehlen sollen. Ueberall ist der Verfasser kritisch bei der Aufnahme des Stoffes zu Werke gegangen, hat sich durch Correspondenz mit den Autoren Aufklärungen über fragliche Punkte zu verschaffen gewusst, hat z. Th. Originale selbst eingesehen und seine Auffassung der des Autors gegenüber gestellt; auch neue Analysen hat er mitgetheilt. Hoffen wir, dass es dem Autor vergönnt sein möge, sein schön angefangenes Unternehmen recht bald zu seiner Genugthuung und Förderung der allgemeinen Wissenschaft zu vollenden.

Halle a. S. Luedecke.

Jacobi, Dr. G. H., Der Mineralog Georg Agricola und sein Verhältniss zur Wissenschaft seiner Zeit, ein Beitrag zur Geschichte der Wissenschaft im Reformationszeitalter. Werdau i. S., Verlag von K. Anz.

Beim Schluss des 15. Jahrhunderts treffen wir in den Ländern der Churfürsten und Herzöge von Sachsen eine Reihe von bedeutenden Theologen und Philologen und neben diesen auch einen — rara avis um diese Zeit — Naturforscher Georg Agricola. Der Verfasser hat die Werke von Albinus, Richter, Schmid, Willisch, Weller, Herzog, Laube und Eckard studirt und das zusammengetragen, was mit dem meissnischen Plinius in irgend welchem Zusammenhange steht.

Zunächst giebt er eine kurze Beschreibung des Verlaufs des äusseren Lebensganges des berühmten Naturforschers, um sodann die Stellung Agricolas inmitten der wissenschaftlichen und staatlichen Strömung seiner Zeit an der Hand seiner Schriften darzustellen. Im ersten Capitel giebt er eine Schilderung der Verhältnisse, in welchen Agricola gelebt hat; im 2ten Capitel zeichnet er die äussere Stellung des Gelehrten im Leben der damaligen Zeit und den aus seinen Werken ersichtlichen Zusammenhang mit den Anschauungen und Bestrebungen seines Zeitalters; im letzten beschreibt er den literarischen Verkehr des berühmten Naturforschers, Arztes und Politikers.

„Er hat das Wissen seiner Zeit in Hinsicht auf die anorganische Natur sowohl in theoretischer wie in practischer Beziehung festgelegt und damit zugleich die Vereinigung von Praxis mit Theorie nach dieser Seite hin in einem unverritzten Felde angebahnt. Die ihm von der Natur und der bergmännischen Praxis gelieferten Kennzeichen der Naturkörper hat er mit schnellem Blick erfasst und mit scharfem Ausdruck wiedergegeben." Daranschliesst sich ein Verzeichniss der Werke G. A's. und ein noch ungedruckter Brief an Roth. Die Ausstattung ist gut.

Halle a. S. Luedecke.

A. Fock, Privatdocent an der Universität Berlin, Einleitung in die chemische Krystallographie, Leipzig, Wilh. Engelmann. 1888.

Im letzen Jahrzehnt hat sich auf dem Gebiete der Mineralogie besonders die Krystallographie durch Ansammlung eines reichen Materials von Thatsachen und grosse Fortschritte auf dem Gebiete der Theorie Geltung zu verschaffen gewusst. Auch das speciellere Gebiet der chemischen Krystallographie ist von vielen Seiten wieder von neuem bearbeitet worden; doch bleiben die Arbeiten gerade auf diesem Gebiete gewöhnlich weiteren Kreisen verschlossen und unbekannt; der Chemiker sowohl wie der Physiker und Mineralog, welchen dieser Theil der Forschung gleich nahe liegt, beschäftigt sich nur in seltenen Fällen mit dieser Disciplin; um so freudiger ist es zu begrüssen, wenn es im vorliegenden Werke der Verfasser unternimmt, den in vielen Zeitschriften zerstreuten Stoff zu sichten und wohl geordnet dem Interessenten vorzuführen.

Die chemische Krystallographie handelt von der Zusammensetzung und Bildung der Krystalle sowie von den engen Beziehungen, welche sich zwischen ihrer stofflichen Natur einerseits und den geometrischen Eigenschaften andererseits ergeben. In dieser Richtung ist gegenwärtig auf dem Gebiete der geometrischen und physikalischen Krystallographie durch Ansammlung von reichen Materialien vielfach vorgearbeitet worden, aber erst wenn diese Sammlung eine möglichst grosse Anzahl von Körpern umfasst, wird es möglich sein, hieraus allgemeine Schlüsse betreffend die Abhängigkeit der Form von dem chemischen Bestande herzuleiten. Weil diese Daten noch vielfach mangeln, steckt unser Zweig der Wissenschaft eben noch in den Kinderschuhen.

Nach einer kurzen Einleiung, in welcher neben dem Wesen der Krystalle ein historischer Ueberblick gegeben wird, hat der Verfasser den Stoff in zwei Abtheilungen getheilt: 1. Bildung und Herstellung der Krystalle, 2. Beziehungen zwischen Form und chemischer Zusammensetzung derselben.

Im ersten Abschnitt behandelt er die physikalischen Gesetze des Krystallisationsvorgangs (Schmelzen und Erstarren, Sublimation, Lösung und Ausscheidung, Krystallwasser, Ueberkältung und Uebersättigung, Doppelsalze) die Entstehung und das Wachsen der Krystalle (Wachsthumsformen und Anomalien) und die Herstellung künstlicher Krystalle (allgemeine Regeln und Methoden).

Der zweite Abschnitt ist ebenfalls in 3 Capitel getheilt: Isomorphismus, physikalische Isomerie und der Isogonismus.

Das Buch ist fliessend geschrieben und hat der Verfasser in seinen Deductionen sich stets bemüht, den durch das Experiment gegebenen Boden sicherer Thatsachen nicht zu verlassen,

sondern sich denselben möglichst anzuschliessen. Nur in Bezug auf den Isomorphismus nimmt der Autor eine andere Stellung ein als sie wohl sonst von den Mineralogen vertreten wird. Von einer vollständigen Literaturangabe hat er abgesehen, doch sind die hauptsächlichsten grundlegenden Arbeiten angegeben worden. Die Ausstattung ist eine dem Namen der Verlagsbuchhandlung entsprechende.

Halle a. S. Luedecke.

Steinriede, Dr. F., Anleitung zur mineralogischen Bodenanalyse unter Anwendung der neueren petrographischen Untersuchungsmethoden insbesondere zur Bestimmung der abschlämmbaren Theile des Bodens. Mit 98 Holzschnitten. Leipzig, Wilh. Engelmann.

Auf dem Gebiete keiner andern Wissenschaft ist wohl eine so stürmische Entwickelung vor sich gegangen wie auf dem der Petrographie in den letzten 30 Jahren. War man vor dieser Zeit den dichten Felsarten gegenüber fast nur auf die Bausch- und Partial-Analyse angewiesen, so hat man in den letzten 30 Jahren verschiedene Methoden neu kennen gelernt, mit Hülfe deren eine genaue Kenntniss dieser schwierig zu studirenden Felsarten möglich wurde, so dass wir jetzt mit Hülfe der Schlämmmethoden, der schweren Flüssigkeiten, des Electromagneten etc. eine grosse Menge dieser Gesteine vollkommen kennen gelernt haben. Noch nicht so weit sind wir auf dem Gebiete der Bodenkunde, einer Wissenschaft, welche sich mit der Bildung und Zusammensetzung der verschiedenen vom Landwirthe in Cultur genommenen Böden beschäftigt. Hier war man bis jetzt fast lediglich auf „Theorien“ angewiesen, denen ihre solide Grundlage, das Experiment fehlte.

Die Acker- und Culturböden gehen zum grössten Theile aus den anstehenden Felsarten hervor, sind also z. Th. weiter nichts als Umwandlungsproducte dieser Felsarten. Wir finden deswegen in diesen Böden auch den grössten Theil der in den Felsarten vorhandenen Mineralien freilich häufig ganz umgewandelt wieder.

Wenn man daher diese Böden näher studiren will, muss man die Fähigkeit haben, ihre Componenten erkennen zu können. Diesem Gesichtspunkt verdankt die vorliegende Anleitung etc. ihre Entstehung.

Nach einer historischen Einleitung giebt der Verfasser im Capitel A eine Anweisung zur Gewinnung von Untersuchungsmaterial mittelst des Kühn'schen Schlämmverfahrens und im Capitel B folgen dann die Untersuchungsmethoden für die abschlämmbaren Theile.

Bei der Feinheit dieser Theile sind nicht alle Methoden der

Petrographie ohne weiteres auf diese anwendbar, so verwirft S. die Methode mit dem Electro-Magneten vollständig; hingegen wird die Methode des Schmelzens und die Trennung durch chemische Agentien in Verbindung mit der optischen Methode empfohlen; auch die Methode mit den schweren Flüssigkeiten ist nur in einzelnen Fällen möglich, ebenso die Trennung der einzelnen Theile mittelst Handscheidung auf dem Tische des Mikroskops. Nun geht er zu den bekannten optischen Methoden über. Zur Erkennung schwacher Doppelbrechung empfiehlt er ein violett zeigendes Gypsblättchen; ein roth zeigendes würde wohl im allgemeinen bessere Dienste thun. Bei der Untersuchung im convergent polarisirten Lichte sagt der Verfasser: Die opt. einaxigen Mineralien zeigen, wenn die Lichtstrahlen parallel zur Hauptaxe verlaufen, zwischen Nicols ein dunkles Kreuz mit farbigen Ringen; er wollte sagen: Bringt man eine optische einaxige Platte, welche senkrecht zur Hauptaxe geschnitten ist, auf den Tisch des Konoskops, so beobachtet man etc.: denn bei convergentem Lichte können dann nur diejenigen Lichtstrahlen zur Bildung der Interferenzfigur beitragen, welche einen Winkel mit der Hauptaxe bilden.

Alsdann folgen die mit Einwirkung chemischer Agentien beruhenden Methoden: Tinction etc., Glühen und Schmelzen, makro- und mikrochemische Reactionen von Boricky, Behrens, Streng, Haushofer, Klement und Renard.

Nach einer Anweisung über den Gang der Untersuchung folgen die Hülfstabellen, deren erste die Minerale nach ihrem Krystallsystem gruppirt giebt, die zweite giebt eine Uebersicht nach Form- und Structurverhältnissen, welche zwar wissenschaftlich nichts besonders Neues, wohl aber praktische Winke für Anfänger enthält; das Gleiche gilt für die in Tabelle III gegebene Beschaffenheit der Conturen der Mineralien. Tabelle IV enthält die Körper nach der Farbe geordnet, Tabelle V nach der Durchsichtigkeit, Tabelle VI nach der Höhe der Brechungsverhältnisse, Tabelle VII nach der Stärke des Pleochroismus, Tabelle VIII nach der Lebhaftigkeit der Polarisationsfarben bei μ 0,001 mm, Tabelle IX nach der Höhe des specifischen Gewichts, Tabelle X nach der Tinctionsfähigkeit gegen Fuchsin, Tabelle XI Ordnung nach dem Verhalten gegen das Glühen, Tabelle XII nach dem Grade der Schmelzbarkeit, Tabelle XIII nach der Löslichkeit in Säuren (hier wird auf S. 71 Anhydrit von viel Salzsäure ruhig zersetzt und auf S. 72 von heisser Salzsäure nur wenig angegriffen), Tabelle XIV Anordnung nach dem Gehalte an einfachen Stoffen (vergl. Fl_2O_3 bei Andesinn Oligoklás S. 78), Tabelle XV die Ordnung nach den mikrochemischen Reactionen, Tabelle XVI Charakteristische Reactionen der bodenbildenden Mineralien.

Im nächsten grösseren Abschnitte E. zählt der Verfasser z. Th. nach Rosenbusch das Vorkommen der Mineralien in den bodenbildenden Gesteinen auf, worauf eine Tabelle für die Bestimmung der Mineralien folgt, welche viele sonst in verschiedenen Werken enthaltene Abbildungen aus den Werken von Hussak, Zirkel, Lasaulx, Reusch, Stelzner, Cathrein, Schrauff, Fouqué, Becke etc. beigegeben sind. Die 4 Hauptunterabtheilungen sind hier folgende:

1. homogene, optisch einheitliche Minerale,
2. homogene, durchsichtig einheitliche Minerale, Hauptgruppen nach dem Verhalten im pol. Lichte.
3. homog., opt. einheitl. Min., Hauptgruppirung nach der Löslichkeit in Säuren.
4. Aggregate.

Diese letzte Tabelle ist in 2 Theile gespalten: 1. für Mineralogen und 2. für Landwirthe; die zweite unterscheidet sich von der ersten dadurch, dass alle für Landwirthe bedeutungslosen weggelassen sind und dafür hier manches ausführlicher als im 1. gegeben wurde.

Das Buch ist fleissig ausgearbeitet und zeugt von grosser Combinationsgabe; wenn auch an vereinzelten Stellen die Sprache etwas präciser sein könnte und manchmal auf die Quellen hätte zurückgegangen werden müssen, so können wir dem Bienenfleisse des Verfassers nur dankbar sein und nur wünschen, dass das von ihm geschaffene Werkzeug nun auch recht häufig verwendet werde und die Bodenkunde mit zahlreichen Originalarbeiten dieser Richtung reich beschenkt werden möge; denn gerade hier fehlt es noch sehr an exacten, correcten Beobachtungen. Die Ausstattung ist ganz dem entsprechend, was man von W. Engelmann erwarten durfte.

Halle a. S. Luedecke.

H. Credner, Erläuterungen zur geologischen Specialkarte des Königreichs Sachsen. Schalch, F., Section Glashütte Dippoldiswalde. Leipzig, Commission Engelmann.

Section Glashütte gehört der östlichen Grenzregion des Erzgebirges, speciell dem südöstlichen Theile des Freiberger Gneissgebietes an. In topographischer Beziehung herrschen auf derselben ziemlich mannigfaltige Verhältnisse.

Entsprechend der im allgemeinen nach Norden gerichteten Abdachung des ganzen Gebirges sind die bedeutendsten Erhebungen des Terrains am südlichen Rande der Karte zu suchen, wo sie an der schwarzen Tellkuppe bei Kipsdorf eine Meereshöhe von 764,6 m erreichen. Auch bei Dorf Bärenburg und südlich von Falkenhain kommen noch wiederholt 700 m über-

steigende Höhen vor. Eine Steigung von hier aus gegen Norden ist zwar im Allgemeinen nicht zu verkennen, unterliegt jedoch im Einzelnen ziemlich beträchtlichem Wechsel, welcher namentlich durch das Auftreten mächtiger Eruptivgesteinsdecken und -kuppen hervorgebracht wird. So erhebt sich vor allem das ausgedehnte Gebiet des Teplitzer Quarzporphyrs wie des mit demselben topographisch eng verknüpften Granitporphyrs allseitig deutlich von dem umgebenden Gneissterrain ab und stellt dadurch einen in gewisser Hinsicht selbstständigen topographischen Abschnitt der Section dar. Auch von den breiteren Gangporphyren sind einige mehr oder weniger deutlich topographisch individualisirt, namentlich dort, wo sie, wie bei Niederfrauendorf, sich zu kleineren Quellkuppen aufgestaut haben. Vor allem ist es aber der basaltische Luchberg, dessen charakteristisches Profil weit und breit die Gegend beherrscht und neben demjenigen des Geisingberges bei Altenberg für die Orientirung im östlichen Erzgebirge einen Hauptanhaltspunkt bietet. Am einförmigsten gestalten sich die topographischen Verhältnisse im nordwestlichen Theile der Section, also in den Umgebungen von Dippoldiswalde, Reinhardtsgrimma, Reinholdshain, Frauendorf u. s. w. Hier gewinnen schwach undulirte Terrainformen bei weitem die Oberhand; die bedeutendsten Höhen überschreiten kaum noch 450 m. Im übrigen Theile der Section, soweit derselbe vorwiegend aus lediglich von schmalen Porphyrgängen durchsetztem Gneiss besteht, herrschen die für die Mittelregion des Erzgebirges charakteristischen, mässig coupirten Oberflächenformen vor, welchen nur die tiefer eingeschnittenen Thäler, wie namentlich dasjenige der Müglitz und jenes der Rothen Weisseritz, eine abweichende Physiognomie verleihen. Die tiefste Stelle des Sectionsgebietes wird durch den Schnittpunkt des Thales der Müglitz mit dem Nordrande der Karte bezeichnet. Ihre Höhenlage beträgt 230 m. Zwei grössere, tiefer eingeschnittene Thäler durchziehen das Gebiet von Section Glashütte, im Ganzen genommen, in angenähert nordsüdlicher Richtung, nehmlich dasjenige der Müglitz und jenes der Rothen Weisseritz. Während letzteres annähernd dem Westrande der Section folgt, durchfliesst die Müglitz das Gebiet in seiner östlichen Hälfte und nimmt den vorwiegenden Theil von dessen Gewässern in sich auf. In Folge ihrer Steilheit und schroff felsigen Beschaffenheit gehören das Müglitzthal und seine bedeutenderen Seitenthäler, wie namentlich dasjenige der Trebnitz, zu den abwechslungsreichsten des östlichen Erzgebirges. Bei der für Pflanzencultur noch ziemlich günstigen Höhenlage, verbunden mit den besonders im Gebiete des Freiberger Gneisses vortheilhaften Bodenverhaltnissen erreicht auf Section Glashütte die Feldcultur einen beträchtlichen Umfang und sind es namentlich die in die nähere Umgebung von Dippoldiswalde fallenden

Ortschaften Reinholdshain, Ulberndorf, Frauendorf, Reihardtsgrimma und Luchau welche sich diese Verhältnisse in entsprechendem Maasse zu Nutzen gemacht haben. Zusammenhängende Forstbestände trifft man hauptsächlich im Gebiete des Teplitzer Quarzporphyrs und des Granitporphyrs, sowie längs der Steilgehänge der oben erwähnten grösseren und kleineren Thäler. Auch die Basaltkuppe des Luchberges ist vollständig bewaldet. Von bemerkenswerthen topographischen Orientirungspunkten, welche in die eben skizzirten Verhältnisse des Terrains einen günstigen Einblick gestatten, sind besonders hervorzuheben: die Schwarze Tellkuppe bei Kipsdorf und die benachbarte, bereits etwas jenseits der Südgrenze der Section fallende Friedrichshöhe bei Bärenburg, die 638,1 m Höhe nordwestlich von Johnsbach, die trigonometrische Signalstation 562,1 bei Dittersdorf, der Luchberg bei Luchau, der Todtenstein bei Gross Röhrsdorf und die Steinbruchhöhe bei Dippoldiswalde, diese letztere in geringer Entfernung von der Nordwestecke der Section, bereits auf Section Kreischa gelegen. Am geologischen Aufbau von Section Glashütte betheiligt sich in erster Linie die Gneissformation und zwar sind es die zur Gruppe des Freiberger Gneisses gehörenden Varietäten des grauen Gneisses, welche für sich allein mehr als die Hälfte des ganzen Kartengebietes einnehmen. Nur in der Südwestecke und am westlichen Rande der Section bis in die Gegend von Obercarsdorf herrschen vorwiegend klein- bis feinkörnige schuppige graue Gneisse vor, die hier mit den eine jüngere Stufe der Gneissformation repräsentirenden gleichartigen Gesteinen der westlich anstossenden Section Dippoldiswalde-Frauenstein im Zusammenhang stehen. Beide Gneissareale werden durch die ausgedehnten, ziemlich ein Drittel der Section einnehmenden Ergüsse des Teplitzer Quarzporphyrs und des Granitporphyrs von einander getrennt. Im Gebiete des Freiberger Gneisses herrscht in petrographischer Hinsicht im Allgemeinen grosse Einförmigkeit. Die typischen Varietäten des grob- bis mittelkörnig-schuppigen grauen Gneisses gewinnen im Ganzen genommen die Oberhand, wenn sie auch bereits vielfach mit Abänderungen von feinerem Korn wechsellagern. Rothe Gneisse treten stets nur in ganz untergeordneter Weise auf, ohne irgendwo eine grössere zusammenhängende, oberflächliche Verbreitung zu gewinnen. Als Einlagerungen innerhalb der Freiberger Gneisse sind namentlich Amphibolite verhältnissmässig zahlreich vertreten, während Quarzite nur in zwei Vorkommnissen zu verzeichnen waren. Wesentlich manichfaltiger in ihrem Aufbau gestaltet sich die durch das Vorherrschen der klein- bis feinkörnig-schuppigen grauen Gneisse gekennzeichnete obere Gneissstufe. In ihr zeigen neben den Hauptvarietäten des grauen Gneisses namentlich die rothen Gneisse eine beträchtliche Verbreitung. Unter Verfeinerung

des Kornes gehen erstere da und dort in dichte Gneisse über. Von untergeordneten Einlagerungen kommen wiederum hauptsächlich theils gewöhnliche feldspatführende, theils eklogitartige Hornblendegesteine in Betracht. An zahlreichen Stellen innerhalb des Gneissgebietes von Section Glashütte treten Eruptivgesteine zu Tage, welche theils und zwar vorwiegend in wenig mächtigen, ihren Streichen nach aber oft weithin zu verfolgenden Gängen die älteren Gesteine durchsetzen, theils diese in isolirten Kuppen überragen, theils endlich in grösseren zusammenhängenden Decken sich über denselben ausbreiten. Ihrer petrographischen Beschaffenheit nach gehören sie theils zu den Graniten, Quarzporphyren und Granitporphyren, sowie zu den feinkörnigen Syeniten, theils zu den Basalten. Noch vor der Eruption der letzteren fand die Ablagerung der dem unteren Quader beizuzählenden Sedimente der Kreideformation statt, welche am Nordrande der Section in einzelnen isolirten Partien direct dem Gneiss aufgelagert sind und die Verbindung der weiter südöstlich sich ausbreitenden zusammenhängenden Sandsteinbedeckung der sächsischen Schweiz mit deren westlicher Ausbuchtung im Gebiete des Tharandter Waldes vermitteln. Alle der Kreidezeit vorausgehenden älteren mesozoischen Formationen haben auf Section Glashütte keine Spuren hinterlassen und auch die Gebilde der Tertiärzeit sind lediglich durch die oben genannten basaltischen Eruptivgesteine vertreten. Unter den dem Schwemmlande zuzurechnenden recenten Bildungen dürften die da und dort im Müglitzthal über der jetzigen Thalsohle abgelagerten alten Flussschotter, wie die local am Fusse des Gehänges zusammengeschwemmten Gehängelehme diluviales Alter besitzen, während die Sohlen der Hauptthäler, sowie die kleineren Terraindepressionen von theils kiesig-sandigen, theils lehmigen Ablagerungen eingenommen werden, welche als Aluvium auch gegenwärtig noch in der Entstehung und Weiterbildung begriffen sind.

Schalch, Dr. F., Section Oschatz-Wellerswalde. Blatt XV.

Das auf Section Oschatz-Wellerswalde dargestellte Terrain ist seinen topographischen wie geologischen Verhältnissen nach dadurch ausgezeichnet, dass es den nördlichsten der drei Sättel des erzgebirgischen Systems in sich schliesst, welches den Grundplan des tektonischen Aufbaues der westlichen Hälfte von Sachsen bildet. Dieses isolirt aus der Ebene auftauchende kleine Gebirge der Liebschützer oder Strehlaer Berge nimmt ungefähr das nordöstliche Viertel von Section Wellerswalde ein. Eng mit ihm verknüpft ist ein direkt südlich davon sich anschliessender Höhenzug, der zugleich die bedeutendste Bodenanschwellung des ganzen

Gebietes in sich begreift: der Grauwackenzug des Collmberges. Das eigentliche Strehlaer Gebirge bildet im ganzen genommen eine ungefähr elliptisch gestaltete, flachwellige Bodenanschwellung von im Maximum fast 200 m Meereshöhe und taucht gegen Westen und Norden ohne scharfe Grenze unter das die tieferen Theile der Section überziehende Schwemmland unter. Der oben erwähnte, sich südlich anschliessende, aus quarzitischem Grauwackesandstein bestehende Höhenzug erlangt in der Südwestecke der Section am Collmberg mit 313,9 m seinen Culminationspunkt und erstreckt sich von da in wenn auch oberflächlich mehrfach unterbrochenem Zusammenhange bis zum Käferberg bei Clanzschwitz um noch ein Stück weit auf Section Riesa überzugreifen. Jenseits, also südlich und südöstlich des Verbreitungsgebietes der quarzitischen Grauwacke erlangen bis nahe an den Südrand der Karte zunächst wieder Gebilde des Schwemmlandes eine zusammenhängende Ausdehnung, doch beginnen hart jenseits dieser Grenze bereits die nördlichsten Ausläufer der dem Rothliegenden angehörigen Porphyre und Melaphyre des nordsächsischen Hügellandes, so dass von jedem dieser Gesteine noch je ein Vorkommen Section Wellerswalde zufällt. Soweit die letztere von den Gebilden des Schwemmlandes eingenommen wird, besitzt sie theils einen ziemlich ebenen Charakter, theils, und dies gilt speciell für das ausgedehnte Verbreitungsgebiet des altdiluvialen Schotters, nimmt das Terrain durch zahlreiche, oft ziemlich tief eingeschnittene, vielfach verzweigte kleine Thäler eine z. Th. stark coupirte Beschaffenheit an und trägt dadurch, wie durch die davon abhängigen ungünstigen Culturverhältnisse ein eigenartiges und charakteristisches Gepräge zur Schau (Dahlener Haide in der Nordwestecke der Section). Grössere Flussthäler fehlen auf Section Wellerswalde. Die die südöstliche Ecke entwässernde Döllnitz und der Dahl'sche Bach nehmen die kleineren Bäche auf und führen deren Wasser nach Nordosten der Elbe zu. Wo letzgenannter Bach die Section verlässt, schneidet er bis zu einem Niveau von 95 m über den Meeresspiegel ein, welches zugleich die bedeutendste Depression des ganzen Sectionsgebietes darstellt. Was den geognostischen Aufbau der Section betrifft, so sind als die allem Anschein nach ältesten Gebilde, wie bereits oben angedeutet, die krystallinischen Gesteine der Liebschützer Berge anzusehen. Sie zerfallen in eine grössere, wesentlich aus Graniten und granitischen Gneissen bestehende nördliche Partie, eine mittlere vorzugsweise von Glimmerschiefern gebildete Schichtenreihe, die endlich noch an einer Stelle auf der Südseite von Phylliten überlagert wird. Theils innerhalb des Bereiches der krystallinischen Schiefer, theils unmittelbar südlich an diese sich anschliessend treten an mehreren Stellen, vorwiegend jedoch nur in losen Bruchstücken, selten deutlich anstehend,

eigenthümliche, local grössere Gerölle führende und dadurch conglomeratartig erscheinende halbkrystallinischen Schiefern nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte, und die zufolge ihrer eigenthümlichen petrographischen Beschaffenheit auf der Karte als krystallinische Grauwacken zusammengefasst wurden. Die dem Strehlaer Gebirge benachbarte quarzitische Grauwacke des Collmberges harmonirt in ihren tektonischen Verhältnissen vollkommen mit den ebengenannten krystallinischen Gesteinen. Von den übrigen paläozoischen Formationen finden sich das Rothliegende, wie bereits oben bemerkt, durch je ein Vorkommen von Rochlitzer Quarzporphyr und Melaphyr vertreten. Die auf der südlich anschliessenden Section Oschatz-Mügeln eine namhafte Verbreitung gewinnende Zechsteinformation greift nicht mehr auf Section Wellerswalde über, auch Ablagerungen des Bunten Sandsteins reichen nicht bis an deren Grenze heran. Eine namhafte Betheiligung der Braunkohlenformation auf Aufbaue von Section Wellerswalde giebt sich durch eine Anzahl zerstreuter Aufschlüsse hierhergehöriger Gesteine in der Nähe von Oschatz, sowie in der Nordwestecke der Section zu erkennen, wie denn auch unmittelbar südlich der Sectionsgrenze, bei Altoschatz und von da an den Gehängen des Döllnitzthales aufwärts Gesteine des Oligocäns noch an zahlreichen Punkten zu Tage gehen. Ueber die ebengenannten älteren Formationen breitet sich eine sie vielfach verhüllende Decke von Diluvium aus, dessen Ablagerungen den weitaus vorwiegenden Theil der Oberfläche von Section Wellerswalde einnahmen. Verschieden zusammengesetzte Schotter, Kiese und Sande, sowie Geschiebelehm bilden das Hauptmaterial dieser Absätze der älteren Diluvialzeit und werden fast überall noch von einer sich gleichmässig über sie hinwegziehenden, dünnen Schicht eines lehmigen Decksandes überlagert, für welche die Führung zahlreicher Dreikanter eine charakteristische Eigenthümlichkeit bildet. Ein ganz vereinzeltes Vorkommen echten Lösses am Collmberge verdient hauptsächlich dieser seiner isolirten Lage halber besondere Erwähnung. Die zahlreichen Thalrinnen und Terraindepressionen sind von den lehmig-sandigen Alluvionen der heutigen Wasserläufe ausgekleidet. In ihrem Bereiche trifft man ab und zu wenig ausgedehnte Ablagerungen von Torf und Moor, sowie von Raseneisenstein.

Die Entstehung der Arten durch räumliche Sonderung. Gesammelte Aufsätze von Moriz Wagner; nach letztwilliger Bestimmung des Verstorbenen herausgegeben von Dr. med. Moriz Wagner. (Basel, Verlagsbuchhandlung von Benno Schwabe.)

Die Pietät des Neffen hat zweifelsohne nicht nur den Manen des Oheims, sondern zugleich der jüngeren Generation der Zoo-

logen die wesentlichsten Dienste geleistet durch die Zusammenstellung der wichtigsten Aufsätze des berühmten Reisenden und Forschers. Wir alle haben genug von dem Streite Moriz Wagners mit den Darwinisten gehört und wohl einiges gelesen; aber ich glaube, es liegt fast in der Natur der Sache, dass wir, völlig unter dem Einflusse darwinistischer Principien zu Naturforschern erzogen, jene in verschiedenen Zeitschriften und selbst Tagesblättern zerstreuten Aufsätze nicht, wie die ältere, führende Generation, die noch mitten im Kampf stand, genügend gewürdigt haben. Die Hauptresultate sind bereits, soweit sie die Thatsachen betreffen, zum grossen Theile in die Zoogeographie übergegangen und so unser Gemeingut geworden, ohne dass wir uns der Quelle, aus der sie entsprangen, bewusst wurden. Da kann nichts erwünschter sein, als die Zusammenfassung des Vereinzelten in gemeinsamem stattlichen Bande. Wagner trat, wie der von ihm bewunderte Darwin, erst in reifem Mannesalter, ein Fünfundfünfzigjähriger, mit den Arbeiten hervor, die den Rest seines reichen Lebens vorwiegend ausfüllten und sich sogar während desselben erst allmählich schärfer herausbildeten. Als ein im Dienst der praktischen Geographie und der besten Tagespresse ergrauter Veteran empfand er es mit Wehmuth, dass es ihm nicht mehr gelang, die Quintessenz seines Wirkens zu einem einheitlichen Werke abzurunden, daher er sich dazu entschliessen musste, das literarische Vermächtniss dem Neffen zu hinterlassen. Meinem Gefühle nach ist dieser Mangel kein Verlust, denn wenn auch der Abdruck einer Anzahl von Aufsätzen, welche dieselben Themata für verschiedene Kreise behandeln und oft sich im edelsten Sinn an das Laienpublicum wenden, naturgemäss eine Reihe von Wiederholungen in sich schliesst, so würde doch einem abgerundeten Buche eine grosse Menge der Vorzüge, welche das Sammelwerk besitzt, wahrscheinlich verloren gegangen sein, ich meine die historische Bedeutung des Buches, die plastische Frische, mit welcher die Persönlichkeiten der Freunde und Gegner, vielfach dahin geschiedener Koryphaeen, in den verschiedenen Phasen des stets nobel geführten Kampfes hervortreten, sowie die allmähliche Herausbildung der Migrationstheorie selbst, ihre erst allmählich zugeschärfte Gegensätzlichkeit zur Lehre von der Entstehung der Arten durch natürliche Zuchtwahl im Kampfe um's Dasein. Die moderne Forschung hat den letzteren vielberufenen Begriff vollständig unter ihr tägliches Handwerkszeug aufgenommen, und zwar so, dass man entweder, um eine Gestaltsabweichung kurz zu erklären, ihn einfach als Lückenbüsser heranzieht, oder dass man, der Schwierigkeit ursächlicher Begründung nicht ausweichend, ihn höchstens als Collectivbegriff gelten lässt, im einzelnen Falle aber ihn in seine Faktoren zerlegt, dass man mit anderen Worten an Stelle einer ganzen

Sammelbüchse von Ursachen, die seine Anwendung zu beliebiger Verfügung stellt (eine muss doch helfen), der speciellen oder doch vorwiegend thätigen causa efficiens nachzuspüren sich die Mühe nimmt. Gewöhnung an andere Lebensweise (Land, Wasser, Sessilität, Mobilität, Schwimmen, pelagischer, abyssischer Aufenthalt etc.), Einfluss der Nahrung, Wirkung des Klima's mit seinen vielen Componenten (mittlere Wärme, Temperaturschwankungen, entsprechende Feuchtigkeit, Bewölkung, Insolation, Winde und ihr Feuchtigkeits- resp. Salzgehalt etc.), Wettbewerb mit Concurrenten (Schutzmittel, Waffen, Körperbedeckung), um nur einiges anzuführen, das sind die Mittel, mit denen die Natur neue Formen züchtet nach Ansicht der Descendenztheoretiker, d. h. der jüngeren Naturwissenschaft schlechthin. Es versteht sich wohl eigentlich von selbst, dass bei einem völligen Gleichgewichtsstand aller organisirten Bewohner eines bestimmten Areals (gleichgiltig, ob ein solcher in Wahrheit vorkommt oder nicht) und bei völliger Constanz der äusseren physikalischen Bedingungen zu solchen Neubildungen kein Grund vorliegt, dass aber durch irgendwelche Aenderung, sei es durch Einwanderung neuer Arten, sei es durch Verschiebung der äusseren Bedingungen, die Organismen zu neuer formbildender Thätigkeit angeregt werden, und zwar um so mehr, je stärker die Summe der veränderten Einflüsse ist, denen sie unterliegen. Unter diesem Gesichtspunkte ist es eben selbstverständlich, dass bei Einwanderung einer neuen Art diese relativ der grössten Summe veränderter Einflüsse unterliegt, also den grössten Anstoss zur Umbildung erhält, während die gleiche Veränderungssumme sich auf die alten Einwohner vertheilt und die erzeugten Partialvarietäten durch die freie Kreuzung der Individuen unter einander leicht wieder absorbirt werden; und zwar muss danach im allgemeinen der Anstoss um so mehr sich concentriren und verstärken, je geringer die Zahl der eingewanderten Individuen war. Der Calcul wird in der Natur bei der ungeheuren Complicirtheit der organischen Schöpfung selten klar, vorläufig nie mathematisch scharf hervortreten. Und wenn es uns relativ leicht ist, wenigstens die Begriffe zu finden, unter die eine organische Umbildung gebracht werden könnte, so ist es doch von grossem Interesse nicht nur, sondern auch geradezu erziehlich und bewahrt vor leichtfertigem Gebrauch moderner Schlagwörter, wenn man sieht, welcher Aufwand von Geistesarbeit dazu nöthig war, um zu einiger Klärung zu gelangen und den Werth jener Begriffe zu deduciren. Und dass das nicht in öder theoretischer Speculation geschieht, sondern unter lebendiger Bezugnahme auf ein so reiches als eigenartiges Material an Thatsachen, ist ein besonderer Vortheil. Wagner erkennt bekanntlich mit Darwin die Variabilität und Vererbung als Grundlagen aller organischen Umformung an,

lässt aber dem Kampf um's Dasein (natural selection, survival of the fittest) nur einen ganz geringen Spielraum, sondern behauptet, dass aller (?) Anstoss von der Migration oder Isolirung einzelner weniger Individuen ausgehe. Meinen Standpunkt über den hohen Antheil der räumlichen Absonderung habe ich vorhin kurz zu präcisiren versucht; und in meinen letztjährigen Arbeiten, welche die Nacktschnecken betreffen, bin ich auch ganz unabhängig zu der Ansicht gekommen, dass für diese Gruppe von Thieren die Isolirung und die klimatischen Einflüsse in erster Linie massgebend sind (Agriolimaces besonders artenreich im Mittelmeergebiet, — die meisten Gattungen in den Schluchten des Kaukasus, — Plutonia besondere Azorengattung, — die verschiedenen Geomalacusarten auf den verschiedenen Gebirgsketten der pyrenäischen Halbinsel u. s. w., die Färbungen lediglich als Folgen klimatischer Einflüsse), nur die Rothfärbung von Arion empiricorum dürfte als Ekelfarbe gelten, d. h. als ein ächtes Mittel im Kampfe um's Dasein mit den Concurrenten. Ich würde sogar vorschlagen, die Landschnecken überhaupt noch vielmehr, als es geschieht (auch im vorliegenden Werke), von solcher Diskussion auszuschliessen. Denn in der That, da sie hauptsächlich von dem klimatischen Faktor der Feuchtigkeit abhängen, gerade so wie ihre Nahrung, die Pflanzenwelt, so wird ein Concurrenzkampf mit anderen Organismen ganz gegen die Wirkung des Klima's zurücktreten. Gleichwohl bleiben auch hier noch Fälle genug, Schutz- und Ekelfarben, die von Semper beschriebene Mimicry, die Schutzmittel vieler Pflanzen gegen Schneckenfrass u. dergl., welche auch diese Weichthiere wiederum in den allgemeinen Wettlauf der Organismen hereinziehen. Der Limax maximus mit seinen überaus zahlreichen Farbenvarietäten, also ein höchst geeignetes Objekt, kann als ein gutes Beispiel genommen werden, dass bei ihm ganz bestimmte meteorische Einflüsse, die des Hochgebirges, und wie es scheint, speciell der Südabhänge, als die treibenden Kräfte der Varietäten-, oder wie viele Malokozoologen noch wollen, der Artenbildung zu gelten haben, während die Isolirung ungleich weniger ausmacht. Jede Kellerkolonie des Cinereus darf als ganz abgeschlossener Stamm gelten, oder wenn dafür die Zeiten zu kurz erscheinen, die vereinzelten Vorposten von den Rändern des geschlossenen Areals in Süditalien etwa, oder am Cabo di Roca, oder auf Madeira, oder den Azoren, oder die nach Nordamerika verschleppten. Gleichwohl beträgt die gesammte Farbenabweichung auf allen diesen Aussenstationen sicherlich noch nicht den vierten Theil etwa von den reichen Coloritschwankungen von einem einzigen Punkte der Südalpen d. h. im Centrum der Verbreitung. Nach Wagner's Theorie sollte man eher das Umgekehrte erwarten. Man muss also in der Einzeluntersuchung selbst da, wo man im Ganzen

durchaus auf dem Boden dieser Theorie steht, jederzeit wieder skeptisch genug bleiben, um womöglich den freien Blick für die Vielseitigkeit der Aufgabe nicht zu verlieren. Und noch viel weniger, wie ich in meinem Specialfelde mich einer bestimmten Theorie anzuschliessen vermochte, konnte ich's wagen, etwa für meine gesammte zoologische Auffassung die eine oder andere causa efficiens zur alleinigen Richtschnur der Transmutationen zu nehmen. Gerade aber die Skepsis, mit der wir Jüngeren zu arbeiten gezwungen sind, macht die zeitweilige Beschäftigung mit einem Werke, das in einer gewissen einseitigen Beschränkung, aus dem Vollen schöpfend, mit grossem Erfolge für ein einziges artbildendes Princip eintritt, ausserordentlich genussreich. — Nach diesen allgemeinen Vorbemerkungen sei mir's gestattet, ein wenig auf den Inhalt im Einzelnen mich einzulassen, wobei einige kritische Einwürfe ja nicht als Opposition gegen das treffliche Ganze gefasst werden mögen!

Auf das Vorwort des Herausgebers, die Entstehung des Werkes betreffend, folgt eine treffliche Biographie des energischen Kämpfers, in mehr als einer Hinsicht eines selfmade man, aus der Feder K. von Scherzer's.

Die erste Periode, in der Wagner seine Gegensätzlichkeit zu Darwin's Selectionsprincip noch nicht empfand, wird vom Herausgeber eingeleitet durch die interessante Wiedergabe eines Berichtes W's. über den grossartigen Eindruck, den Darwin's Origin of species an den deutschen Universitäten, mit denen W. in Berührung kam, hervorrief. In Göttingen, Heidelberg und München zugleich ein lebhaftes Für und Wieder, namentlich in historischer Hinsicht fesselnd.

Die Periode wird gekennzeichnet durch W's. Broschüre: Die Darwin'sche Theorie und das Migrationsgesetz der Organismen (Leipzig 1868). „Die Migration der Organismen und deren Kolonienbildung ist die nothwendige Bedingung der natürlichen Zuchtwahl.“ Dieser Satz charakterisirt am besten die anfängliche Auffassung W's., nach der seine Theorie eine Ergänzung der Darwin's, der ihn sogleich mit einer werthvollen Zuschrift erfreute, bildet. Aus eigener Erfahrung wird die trennende Wirkung der Flussrinnsale in der Berberei geschildert, die getrennten, wenig beweglichen Arten sind einander nahe verwandt, vicarirend, halophile Käfer (ohne Flügel), Säuger, Amphisbaena, Helices; die Donau, Kur, Araxes, Euphrat, Kisil-Irmak, Mississippi, Sankt-Lorenzstrom geben Beweismittel ab. Die Gebirge, Alpen, Pyrenäen, Kaukasus, Anden bilden in zunehmendem Maasse Scheidewände zwischen halb verwandten Arten. Ozeanische Inseln stehen in ähnlichem Verhältniss zum benachbarten Festlande. Die Isolirung durch Verschleppung ist eine räumlich sehr geringe bei der merkwürdigen Käfergattung

Tetracha, deren eine Art an den Flussufern in Venezuela von der umgewandelten in der angrenzenden Savanne bedeutend abweicht. Die verschiedenen Gebirgshöhen wirken umbildend auf die aufsteigenden Organismen (Coleopteren, Crotalus). Die einzelnen Andesitkegel der Cordilleren geben reiche Beispiele localisirter Thier- und Pflanzenarten, eine Menge anderer Fälle aus den asiatischen Hochlanden sind mit einem Aufwand von vieler Mühe und Belesenheit zusammengetragen. (Ob allerdings Lepus varicabilis der Alpen als eine örtliche Umformung von Lepus cuniculus zu gelten habe, dürfte zu bezweifeln sein; meist wenigstens wird er als Glacialrelict angesehen.) Dass Krokodil und Ibis in Aegypten sich in 4000 Jahren nicht änderten, kommt durch das andauernde Zusammenleben auf demselben Raum unter Ausschluss der Migration. Auf demselben Principe beruht die Fortdauer der niedersten und niederen Organismen seit der ältesten Zeit. Ohne Isolirung wird der Fortschritt der Art gehindert durch Aufsaugung einzelner Verbesserungen infolge der freien Kreuzung. Beispiele von den Heerden der südamerikanischen Haciendas. Vortheilhafter Einfluss der Gebirgsisolirung auf die Veredlung des Menschen. Stärkere Isolirung durch lebhaftere Bewegungen der Erdkruste in früheren geologischen Zeiten u. a. So kommt gleich in dieser ersten Arbeit ein sehr reiches Material zusammen, das aber noch zu dem darwinistischen Endergebniss führt: „Je vortheilhafter für die Abart die in den einzelnen Organen erlittenen Veränderungen sind, je besser letztere den umgebenden Verhältnissen sich anpassen und je länger die ungestörte Züchtung einer beginnenden Varietät von Colonisten in einem neuen Territorium ohne Mischung mit nachrückenden Einwanderern derselben Art fortdauert, desto häufiger wird aus der Abart eine neue Art entstehen."

Die zweite Periode (1870—75) führt zur schärferen Opponirung der Separationstheorie gegen die Zuchtwahllehre.

Der erste Aufsatz: Ueber den Einfluss der geographischen Isolirung und Kolonienbildung auf die morphologischen Veränderungen der Organismen enthält die Quintessenz. Die kettenförmige Aneinanderreihung der Arten weist auf die Entstehung nicht mitten im Areal, sondern an den Grenzen hin, durch Isolirung. Es werden dadurch nicht unausgesetzt und allmählich, sondern periodisch und mehr sprungweise neue Species gezüchtet, jedenfalls ein werthvoller Gedanke. Vererbung, Kreuzung etc. von neuem besprochen. Auseinandersetzungen mit Haeckel und Weismann. Isolirende Wirkung bei Limenitis, Plusia, Planorbis multiformis, bei vicarirenden Formen der Vanessa cardui in Nordamerika u. dergl. Betonen möchte ich, dass W. die Inzucht innerhalb einer isolirten Familie als günstig für die Nachkommen betrachtet, zumal

die Individuen in kräftiger Jugend zur Fortpflanzung gelangen, ein Resultat, das mit modernen Züchtungsversuchen, namentlich im Versuchsgarten des landwirthschaftlichen Instituts in Halle, jedenfalls nicht in Widerspruch steht.

Von den neuen Beiträgen zu den Streitfragen des Darwinismus, einer Reihe geistvoller geologischer Artikel, behandelt der erste die Descendenztheorie und die Geologie. Darwin — Lamarck — Goethe.

Vorläufer jetziger Thiergruppen auf demselben Boden, Marsupialien in Australien, Edentaten in Südamerika. Dinotherium als Uebergangsform, ähnlich andere alte Pachydermen und Ungulaten. Der Ableitung von Ichthyosaurus-Delphin wird man freilich nicht zustimmen können, wir würden dafür Convergenz infolge gleichartiger Lebensweise setzen. Pterodactylus als Uebergangsform wäre ähnlich zu beurtheilen. Dagegen Archaeopteryx und seine Geschichte. Die Funde von Pikermi; Mesopithecus als Verbindungsglied zwischen Schlankaffen und Makaken. Dryopithecus in seiner Menschenähnlichkeit. Kurz das ganze Kapitel eine Lanze für die geologische Descendenz. — Der zweite Beitrag, die Palaeontologie, das Fehlen fossiler Bindeglieder, geht auf dasselbe Ziel los. Das fast spurlose Verschwinden der Rytina, des Dudu erklären völlig die Lücken in den palaeologischen Zeugnissen. Entsprechend nur ein Unterkiefer der Dryopithecus. Der dritte, Ursprung und Heimath des Urmenschen, stellt im Gegensatz zu Darwins Annahme, Homo sapiens sei auf afrikanischem Boden gereift, die Behauptung auf, die Eiszeit habe ihn in Europa vom Affen aus gezüchtet, indem die Noth seine Lehrmeisterin wurde, ein interessantes Kapitel, das an manche neuere anthropologische Arbeiten über die Herkunft der arischen Race aus Nordeuropa anklingt, aber die echten Tertiärmenschen in America gegen sich hat, wo nicht betreffs der Oertlichkeit, so doch bestimmt in Bezug auf das Alter, das weit über die Eiszeit zurückgeht. Als palaeontologische Beweise für die Entwickelungslehre werden Leopold von Buchs Ansichten über die Ammoniten, Waagner's Arbeit über Am. subradiatus und die Karl Meyer's über die Arciden in's Feld geführt. Der fünfte Beitrag, das Naturgesetz des Fortschritts oder die Vervollkommnungstheorie bespricht das Auftreten immer höherer Thiergruppen bis zu den Säugern im Laufe der geologischen Zeiten. Etwas eigenthümlich ist die Erklärung, welche für das plötzliche Auftreten der Trilobiten, nachher der Cephalopoden, und zuletzt der Palaeichthyes in den böhmischen Silurstufen gegeben wird. Die Vorläufer sollen jedesmal nicht versteinerungsfähig gewesen sein, die Krebse zu weich, die Tintenfische nackt, die Wirbelthiere amphioxusartig; dann kommt die Separa-

tionstheorie, welche den Fortschritt an eine beschränkte, nur selten aufzufindende Localität bindet. So stichhaltig letztere in vielen Fällen, so denkt man betr. der plötzlichen Erscheinung neuer Thiergruppen neuerdings vielmehr an die saecularen Hebungen resp. Niveauschwankungen, Tief- und Flachseebildungen. Der hohe Artenreichthum der alten Ganoiden in Böhmen, England, Russland wird sogleich für die Separationstheorie verwendet, was vielleicht noch besser angeht, wenn man sie mit modernen Ansichten als Strandbewohner betrachtet. Die Auffassung der Tunicaten wäre wohl dahin zu modificiren, dass sie geradezu durch Sessilotät verunglückte Wirbelthiere, „Pechvögel" darstellen. Im sechsten Artikel, der Artbegriff und die Schöpfungsperioden, wird, immer mit grosser Sachkenntniss, gegen Cuvier — d'Orbigny — Agassiz und die ältere Mystik zu Felde gezogen, auch da, wo man sie nicht mehr erwarten sollte. Die guten Arten, auf die sich die Kataklysmentheorie besonders stützt, erklären sich durch die locale Entstehung, also Seltenheit der Umbildungsformen. Endlich werden die Hauptstützen jener alten Geologie, die grossen Lücken zwischen Trias und Jura, zwischen Jura und Kreide noch ausgefüllt durch die Schilderung der wichtigen Entdeckungen des Rhät und der tithonischen Stufe.

Die neuesten Beiträge zu den Streitfragen der Entwicklungslehre behandeln das Problem aller Probleme, die erste Entstehung des Lebens. Ist das Leben ewig, wie die organogenen Elemente? W. kommt, indem er die Bedingungen organischer Existenz nach Höhe und Tiefe, Wärme und Kälte ausmisst, zu dem wunderlichen Schlusse, dass von jeher, auch bei heissen Himmelskörpern, das einfachste Leben sich in den entsprechend temperirten Theilen ihrer Atmosphäre halten müsse; eine Theorie, auf die ich unten zurückkommen muss. Der Autor behält aber seinen freien Blick so ungetrübt, dass er die verschiedenen Möglichkeiten der Urzeugung, die experimentelle, die in der Natur fortdauernde, die auf den Himmelskörpern periodisch wirkende, erwägt und offen lässt. Seine Bathybius-Hoffnung freilich, die er auf den Challenger setzt, ist nicht in Erfüllung gegangen.

Justus v. Liebig's Ansichten über den Lebensursprung und die Descendenztheorie haben sich, wie W. nachweist, in späteren Jahren sehr zu Gunsten der Descendenztheorie und der Transmutation durch Isolirung geändert. Durch Einsichtnahme in die Thatsachen machte Liebig eine seiner wissenschaftlichen „Mauserungen" durch. Der Aufsatz ist zunächst polemisch gehalten gegen Bischoff, der L. nach wie vor als Antidarwinianer zu reclamiren sucht; aber der Inhalt reicht

über die Polemik weit hinaus durch Bezugnahme auf Personen und Thatsachen von grossem Interesse.

Die dritte Periode nimmt ungefähr die zweite Hälfte des Buches ein. Der Naturprozess der Artbildung wird zunächst in 21 Thesen schärfer praecisirt. Einige finden nachher genaue Ausführung. Der Kampf um's Dasein, der die Schwächlinge ausmerzt, wirkt für einen gesunden und normalen Bestand der organischen Typen, aber er selbst ist keineswegs von formbildender Wirkung. Diese ist Folge innerer Kräfte, ein Gedanke, der ja in der letzten Zeit oft Anklang gefunden hat (gegen die „Manchestertheorie" der Concurrenz). Als neue Idee taucht der Vergleich des Spezieslebens mit dem des Individuums auf. Jede Art hat ihre aufblühende Jugend, ihr Mannesalter und ihren greisenhaften Verfall, welcher letztere durch Concurrenz von Mitbewerbern beschleunigt werden kann, wiederum ein fruchtbarer Gedanke, bei dem nur die Kriterien der verschiedenen Altersabschnitte schwer zu fallen scheinen. (Es möchte beispielsweise kaum ein Grund sich finden lassen, warum das Pferd in Amerika früher alterte und ausstarb, als in der alten Welt, während Darwin in seiner Reisebeschreibung sehr plausible Gründe für das Dahinsterben der riesigen Sänger in Südamerika angiebt). Dann folgen eine Anzahl alte und neue Beweise für die Sonderungstheorie (Saturnia Bolli!! Siredon, Varanus; die Constanz der Hauskatze, weil sie während der Brunstzeit unwiderstehlich umherschweift u. s. w), die Chorologie der ozeanischen Inseln (Fauna und Flora der Galapagos, die sehr merkwürdigen Achatinellen der Hawai-Inseln etc.).

Der Abschnitt: Leopold v. Buch und Charles Darwin sucht das Verdienst, die Separationstheorie aufgestellt und begründet zu haben, dem ersteren zuzuweisen, eine hochherzige Auffassung, die von der grossartigen Sachlichkeit W's. zeugt, der erkannten Wahrheit durch völlige Ausschliessung der eigenen Person zum Siege zu verhelfen. Zweifellos hat W. sowohl Originalität als namentlich Ausführung für sich.

In den naturwissenschaftlichen Streitfragen, die nun zwei Aufsätze bilden, steht neben dem historischen Interesse, welches die Discussion mit den Zeitgenossen und die Rückblicke auf die funfzigste Naturforscherversammlung bieten, die Besprechung des berühmten Planorbis multiformis von Steinheim im Vordergrunde (s. u.). Immer mehr wird das Altern der Art hervorgehoben und behauptet, dass zumeist die am besten geschützten Thiere nicht die häufigsten, sondern die seltensten seien. Es liessen sich wohl Einwürfe machen (die Heliconiden mit Duftschuppen, der äusserst gemeine rothe Arion empiricorum). Auch gegen die Auffassung, als wenn die Raupe von Sphinx pinastri trotz ihrem auffallenden Aussehen, welches sie Vögeln und

Schlupfwespen besonders leicht kenntlich mache, nur als junge lebenskräftige Art so häufig sei, liesse sich wohl einwenden, dass das Thier in der That gut geschützt ist. Das Roth und Grün gleicht doch sehr dem Kiefernzweig und der emporgehobene Kopf einer Coccinella, (ich weiss nicht, ob diese Schutzfärbung bereits in der Literatur verzeichnet ist). Wenn freilich das Auftreten zur Epidemie sich häuft, dann werden die Feinde sehr bald die Raupen so gut kennen lernen, dass von hundert kaum eine zum Schmetterling wird. Wenn man die erste Kohlweisslingspuppe an einer Wand entdeckt hat, dann sieht man meist mit einem Schlag eine Menge, wo man Wochen lang vorher gar keine bemerkte.

Drei Abhandlungen aus dem Kosmos behandeln wieder das allgemeine Thema, die Entstehung der Arten durch Absonderung, mit immer neuem Ausbau. Sehr durchgreifend gegen die gewöhnliche Auffassung ist die Herleitung der Mimicry von der einfachsten Schutzfarbe, dem sympathischen Colorit angefangen, bis zu der complicirtesten Nachäffung der Formen. Die ungeheure Variabilität der thierischen Form ist die innere Ursache, in der Auswahl der passenden schützenden Umgebung liegt die Ausführung der Aehnlichkeiten. Die Beispiele sind vortrefflich und sehr lehrreich, aber es dürfte doch schwer sein, auf diesem verwickelten Gebiete den Kampf um's Dasein als artbildendes Element ganz auszuschliessen. Unter den chorologischen Thatsachen bilden die Schwämme, die Alligatoren, die Affen, die marinen Inselfische, die beiden vicarirenden Welsarten in den höchsten Andenregionen des aequatorialen Amerika ausgezeichnete Argumente für die Separationstheorie.

Auch die drei Aufsätze, darwinistische Streitfragen, entstammen dem Kosmos. In der Auseinandersetzung mit meinem unvergesslichen Lehrer Oscar Schmidt wird ein Schluss dieses begeisterten Darwinianers sehr geschickt verwerthet. „Wie die Sachen liegen, sagt Schmidt, sind die verschiedenen in den Ordnungen sich wiederholenden Typen des Gefässsystems (der Lithistiden) nicht Zeichen einer höheren Entwicklung, weil offenbar die physiologische Leistung des Organismus im ganzen damit keine Fortschritte gemacht hat. Also Kampf um's Dasein ohne Fortschritt." Sollte nicht auch die Thatsache, dass Schmidt trotz solchen Einzelresultates mit Leib und Seele Darwinianer blieb, sich verwerthen lassen? Jedenfalls Beweis genug, dass er nicht einseitig sich verbohrte. — Von ganz besonderer Tragweite und sehr beherzigenswerth ist die Erklärung der Zweckmässigkeit und des Fortschrittes der organischen Gebilde aus der zweckmässigen Uebung der Organe, reich an Beispielen, die aus eigner Erfahrung zu vermehren jeder Zoologe sich angeregt fühlen wird. — Nochmals

werden dann die chorologischen Thatsachen eingehend erörtert, die Cervusarten, nach der Köppen'schen Arbeit, bilden ein besonders gutes Einzelbeispiel, im Uebrigen krönt dieses Capitel die voraufgegangenen verwandten. Den Schluss bildet die Kulturzüchtung des Menschen gegenüber der Naturzüchtung im Thierreich. Die alten Rassen bilden sich ganz nach den Gesetzen, die im Thierreich herrschen, durch Inzucht innerhalb einzelner isolirter Familien unter Einfluss von Nahrung und Klima; gegen das Ende der Tertiärzeit stellt sich Abneigung gegen den Incest ein und die Kulturzüchtung beginnt, die wohl jetzt noch reichlich besondere somatische Typen, aber keine wirklichen Racen mehr erzeugt.

Soweit der Inhalt des interessanten Buches aus des Oheims Feder. Der Neffe und Herausgeber, dem wohl, wie mir vorkommt, nicht ganz mit Recht, ein Abschluss zu fehlen schien, hat einen ausführlichen Nachtrag geliefert (S. 540—667), der jedenfalls bestimmt ist, das Ganze abzurunden und zu ergänzen. Und doch war es eine gewagte Sache, trotz dem früheren Verkehr mit dem Onkel, sogleich sich auf ein grosses Problem, das während eines erfahrungsreichen Lebens langsam herangereift war, einzulassen und es womöglich bis in die schroffsten Consequenzen zu verfolgen. Wenn das II. Capitel, räumliche Sonderung im Meere, an der Hand von Marshall's rühmlichst bekannten Tiefseethieren nachweist, dass es im Meere durch Bodenconfiguration, Strömungen, Temperatur etc. Verbreitungsschranken giebt, die bei der Abbildung gewirkt haben, so scheint das beinahe den darwinistischen Gegnern die Meinung zu imputiren, die ganze organische Schöpfung habe entstehen können durch den Kampf um's Dasein, ohne jede Aenderung und Differenzirung der äusseren Bedingungen. Das wäre aber ein Kampf gegen Windmühlen; und die Beispiele von vereinzeltem Auftreten (Balaniden) haben schwerlich Beweiskraft, da man dann annehmen müsste, jedes Einzelvorkommen einer verstreuten Art beruhe auf besonderer Umbildung; höchstens könnte man Greisenhaftigkeit in W's. Sinne zu Hilfe rufen, womit dem Beweis erst recht die Stütze entzogen würde. (Die wahre Erklärung, dass die Balaniden nach der Tiefe zu überhaupt abnehmen, liegt auf der Hand). Auch der Fall, dass es im Mittelmeer getrennte Buchten giebt, die selbst bei hochgehender See ruhiges Wasser haben (S. 592), würde wohl nur dann für die Separationstheorie ins Gewicht fallen, wenn die darin befindlichen Seeigelcolonien Differenzen gezeigt hätten. Auch dass Marshall's Erklärung der Rück- oder Ueberbildung der Augen von Tiefenthieren teleologisch sein soll, kann ich nicht finden, nicht mehr und nicht weniger, als der Fortschritt der organischen Natur überhaupt auch nach W's. guter Interpretation teleologisch wäre. Dass III. Capitel, die räum-

liche und zeitliche Sonderung der Organismen im Süsswasser, beschäftigt sich lediglich mit dem Planorbis multiformis, dessen Formenreichthum zu erläutern, verschiedene bekannte Thatsachen, Schmankewitsch's Artemia, Semper's Linnaea und der Nachweis von früheren Thermen im Steinheimer Becken, in geistreicher Weise combinirt werden. Und doch: kann man nicht den Spiess umdrehen und das ganze Problem gegen die Separationstheorie verwenden? Gerade dass hier alle Uebergänge vorliegen, beweist, dass es sich nicht um kleine Colonien handeln kann, die abgesondert wurden. Wenn von allen gegen eine Therme andringenden Individuen nur gewisse Abänderungen sich halten können, so läuft das eben auf das perhorrescirte Survival of the fittert hinaus. Für die hübsche Idee, dass die Scalaritäten Abkühlungsmittel sind, erhofft die Malakozoologie den experimentellen Beweis. Bei dem gewindeschwankenden Linnaeen hat sich eine solche Beziehung noch nicht gezeigt. Am besten gelungen scheint mir das IV. Capitel, die räumliche Sonderung im Pflanzenreiche, wo nach Christ und Kerner treffliches chorologisches Material zusammengestellt ist. Das V. Capitel, der sexuelle Dimorphismus, enthält Einwürfe gegen die geschlechtliche Zuchtwahl, Einwürfe, die sich vermehren liessen, da so wie so von Zeit zu Zeit Stimmen laut werden, die hier andere Momente, vor allem den Stoff- und Kraftüberfluss der Männchen gegenüber den durch Kindersorgen geplagten Weibchen als Motive heranziehn wollen. Noch habe ich das erste Capitel und die dazu gegebene Beilage aufgespart, worin die ganze Theorie nach allen Richtungen durchmessen wird. Sie fordern die Kritik am schärfsten heraus. Das gefährliche Argument vom menschlichen Eigendünkel (S. 562) hätte der Oheim in dieser Form schwerlich in die Arena geführt. Was soll daraus werden, wenn man dem Gegner eine Inconsequenz, die man zu finden wähnt, als sittliches Gebrechen anrechnen will? Doch dies bei Seite. Häckel's Einwurf, die verschiedenen Zellformen eines Organismus wären lediglich im Kampf ums Dasein, ohne Separation, als bonae species entstanden, war sicherlich nicht mit gewaltigem Hypothesen-Aufwand zu begegnen, wie es geschehen ist, sondern einfach durch die Thatsache, dass hier von guten Arten nicht die Rede sein kann. Die Zellendifferenzirung stellt ein vortreffliches Beispiel der Arbeitstheilung dar, aber für die „gute Art", wie bei Organismen, fehlt das Kriterium der selbständigen Fortpflanzung. Haeckels elastische Phantasie hat hier eben wieder eine geniale Ideenverbindung zu Wege gebracht. Ueberhaupt stehen wir wohl der Protisten-, Moneren-, Cytodenlehre jetzt anders gegenüber als vor 20 Jahren, seitdem vervollkommnete Methoden Complicationen gezeigt haben, wo früher ein homogenes Klümpchen war

(Kerne selbst bei Protomyxen, Phomaschichtungen etc.). Und der Werth jener genialen Zusammenfassungen in einer allgemeinen Morphologie und Schöpfungsgeschichte liegt doch ungleich mehr in der enormen Anregung, die durch die logische Ordnung des derzeitigen Materiales gegeben wurde, als im starren Festhalten, sagen wir, an einer bestimmten Auflage. Mauserung! — Unlogisch aber däucht mich die Umkehr des biogenetischen Grundgesetzes, wonach die Phylogenie eine Recapitulation der Ontogenie genannt werden könnte. Das führt zu den platonischen Ideen. Danach müsste e. g. nicht nur die Idee des Pferdes von Anfang an dagewesen sein, sondern auch seine Embryonalentwickelung. Ebensowenig wird man's verfechten können, dass S. 560 die Inzucht zuerst für die Fixirung einer jugendfrischen Art in Anspruch genommen wird (ein W'scher Gedanke) und dass sie im nächsten Absatz (nach landläufiger Ansicht) als schwächender Faktor deren Greisenhaftigkeit bedingt. Vor allen Dingen aber muss der Recensent gegen des Herrn Herausgebers Plasmagonie und Autogonie Verwahrung einlegen; solcher Dinge, wie die Herleitung der Pseudopodien aus dem Herumwirbeln in der Luft ganz zu geschweigen. Das Leben von andern Gestirnen als prometheischen Funken auf die Erde herabzuziehn — oder eine Hypothese von uranfänglicher Eiweissentstehung aufstellen, die man gleich von vornherein auch gegen das zukünftige Experiment verwahrt, das bedeutet meiner Meinung nach den gleichen Verzicht auf das Verständniss, die gleiche Vertagung ad kalendas graecas. Ausserdem widerspricht aber der Versuch allen Thatsachen, welche moderner Fleiss so mühsam herausgebracht hat. Die Erzeugung einer angemessenen Plasmamasse in den kälteren Regionen der Atmosphäre eines noch glühenden Weltkörpers direkt aus den Elementen findet in der Chemie, die in beschwerlichem Kampf Schritt für Schritt von den einfachen organischen Verbindungen zu den complicirten vordringt, gar keine Stütze. Philosophisch steht ihr die allmähliche Entwicklung alles Organischen schroff gegenüber. Praktisch ist anzuführen, dass die in der Luft suspendirten Organismen keineswegs bis in alle Höhen gehen, sondern sich in einer Curve bergen, die mehr oder weniger dem Relief des festen Landes sich anschmiegt, sodann, dass es sich ausschliesslich um Keime oder encystirte Wesen handelt, die erst beim Uebergange auf Land oder tropfbar flüssiges Wasser (nicht Regen) zu aktivem Leben erwachen, ferner dass höchstens Bakterien auch in der Luft sich vielleicht (!) vermehren, aber nur wenn ihnen als Schmarotzern ein organisches Substrat vom Lande her zugeführt wird, und endlich, dass man von einem freien, nicht organisirten Plasma in irgendwelchen Schichten der Atmosphäre noch nichts gehört hat. Wozu aber von Anfang an die ganze Masse der

organischen Materie annehmen, da die erste grüne Pflanze genügt, um mit ihrer Hilfe das allmähliche Anschwellen des gesammten organischen Stoffes zu verstehen? Dass später ein Gleichgewichtszustand eintrat, ist unschwer zu erklären; ja es ist zu bezweifeln, dass dieser Gleichgewichtszustand für alle Zeiten derselbe bleibt; der Thierbestand hängt nothwendigerweise von der Summe der vegetabilischen Substanz ab, und diese ist das schwankende Product der klimatischen Faktoren, Feuchtigkeit und Wärme, welche höchst wahrscheinlich unter kosmischen Einflüssen periodisch und dauernd schwanken. Unsere Experimente, welche zur Negation der Generatio aequivoca geführt haben, beruhen höchst wahrscheinlich auf falscher Basis. Man hat meist Bakterien, Schmarotzer im Auge gehabt, jedenfalls weil sie die kleinsten Lebewesen darstellen. Als ob nicht Schmarotzer kleiner sein müssten als ihre Wirthe, und doch mussten die letzteren zuerst da sein! Aber auch von Amoeben (oder Batbybius-ähnlichen Massen) wird man meiner Meinung nach nicht ausgehen können, sondern muss folgerichtig ausser den allgemeinen Plasma (jedenfalls in jedem Organismus bereits einem complicirten Gemenge) noch eine stärkebildende Substanz aus der Chlorophyllgruppe verlangen, zur Assimilation des Anorganischen, wahrlich Desiderata genug, um das Experiment der Urzeugung noch recht weit hinauszuschieben. —

Genug der Polemik, eine genaue Discussion des ganzen Werkes würde sehr umfänglich werden müssen. Das Wichtigste glaubte ich nicht verschweigen zu sollen. Auch halte ich's nicht für eine Herabsetzung, wenn die Kritik dem Werke nicht die Bedeutung einer totalen Biogenie zuzuerkennen vermag, sondern es nur als einen höchst werthvollen Beitrag zur Erklärung der Artenbildung auffasst, bei der Fülle der Probleme, mit denen das Studium des Organischen unseren Geist fasst niederdrückend belastet, ein zweifellos sehr hohes Verdienst. Hoffentlich hat der Leser eine Ahnung bekommen, welche Anregung aus dem Buche zu schöpfen ist. Möge der Erfolg nicht fehlen! Ein Register wäre, nebenbei bemerkt, für die zweite Auflage erwünscht.

Leipzig. Dr. Simroth.

Zoologische Vorträge, herausgeg. von W. Marshall, Prof. an der Universität Leipzig. Verlag von Richard Freese.

Von diesen zwanglosen Heften sollen jährlich etwa sechs erscheinen, alle sind einzeln käuflich (à 1,50 Mk.). Bis jetzt liegen die Papageien und die Spechte vor. — Marshalls zoologische Thätigkeit ist zu bekannt, um noch besonderen Rühmens zu bedürfen. Sein Colleg über Darwinismus u. a. beweist nicht

nur seine Art, die Zoologie von der höchsten Warte moderner Anschauungen zu überblicken, sondern auch die hervorragendste Fähigkeit, einen grossen Zuhörerkreis aus allen vier Fakultäten dafür zu gewinnen. Seine öffentlichen Vorträge regen in gleichem Sinne an. Die Erfassung des vollen Lebens in seinem ganzen Reichthume fesselt an das Einzelobject, während der höhere Gesichtspunkt der Anschauungslehre das Specielle mit dem allgemeinen verknüpft und ihm seine Stellung in grossen Naturgesetzen anweist. In diesem Sinne sind die beiden ersten Hefte abgerundete Meisterwerke. Zwei Vogelgruppen, die bisher so häufig nach der gemeinsamen Anpassung an's Stammleben schlechthin unter die Klettervögel gestellt werden, und die doch von ganz verschiedenen Ausgangspunkten ausgehen, besitzen trotz der Convergenz eine so grundverschiedene in sich abgeschlossene Organisation, dass sie eins der besten Beispiele bilden, um die Bedeutung der Lebensweise für die äussere und innere Modellirung des Körpers zu demonstriren; die Berücksichtigung der Organisation bildet aber einen Hauptpunkt des Programmes, der in allgemein fasslicher Klarheit durchgeführt wird. Indem der Verfasser andererseits unter Spechten und Papageien, alle Einseitigkeit keit vermeidend, auch diejenigen Formen mit heranzieht, die in baumlosen Gegenden leben, bewahrt er vor Einseitigkeit und bewährt so recht seine reiche Auffassung der Natur, die, man möchte fast sagen, aus allem alles machen kann, ihrer zum mindesten aus kletternden Erdvögel, mit allen Consequenzen. Das führt zur geographischen Verbreitung, in deren Behandlung M. Meister ist. Ihr ist je eine besondere Beilage gewidmet. Jedem Heft ist eine Karte beigegeben von grosser Uebersichtlichkeit. Durchweg ist ermüdende Taxonomie vermieden, die Systematik erstreckt sich nur auf die grossen Abtheilungen. Aus allem aber sind die interessanten Einzelheiten herausgenommen.

So in kurzen Andeutungen das Wesentlichste. Die Lektüre wird das Urtheil bestätigen. Man wird aber noch vielmehr daraus entnehmen können, vor allen Dingen Methode. Gerade für den grossen Vorzug des neueren Unterrichts, an Stelle einer todten Massenaufzählung einzelne Charakterbilder zu setzen, daran den Blick zu schärfen und von da aus das weitere leicht zu überblicken, findet man hier vortreffliche Muster. Es dürfte nicht schwer sein, ihnen die Anregung zu entnehmen, auch andere Capitel nach Gefallen zu ähnlicher Lebendigkeit zu gestalten. Wem das zu weit geht, wird die Vorträge passend finden, um sie unmittelbar in einer Sitzung des ornithologischen Bereiches, dem er angehört, zu verwenden. Aber noch mehr. Allgemeine zoogeographische Karten sind in aller Händen. Hier kann man lernen, ein kleineres Gebiet klar auszuführen. Einige Druckfehler und kleinere Versehen sind leicht zu verbessern, namentlich sind

Heft 2 S 4 Z 3—6 v. u. die Proportionen umzukehren. — Die nächsten Hefte sollen theils entomologische, theils ornithologische Stoffe in ähnlicher Weise behandeln. Es steht das Beste zu erwarten. Die liebevolle Vertiefung, fern aller Gehässigkeit und Polemik, ist es recht geeignet, ihnen allen in jedem Kreise zahlreiche Freunde zu erwerben, zumal der Verfasser hohe allgemeine Bildung, Kulturgeschichte, Mythologie und Philologie in die Gesammtbilder zu verweben weiss. Dem Unternehmen ist der beste Fortgang und reichster Erfolg von Herzen zu wünschen.

Simroth.

Wiesner, Dr. Julius, o. ö. Professor der Anatomie und Physiologie der Pflanzen und Direktor des pflanzenphysiologischen Institutes der k. k. Wiener Universität etc. Biologie der Pflanzen. Mit einem Anhang: Die historische Entwickelung der Botanik. Mit 60 Textillustrationen und einer botanischen Erdkarte. Wien 1889. Alfred Hölder, k. k. Hof- und Universitäts-Buchhändler.

Das vorliegende Werk bildet den dritten Band der „Elemente der wissenschaftlichen Botanik“. Von den beiden vorhergehenden Bänden erschien der erste „Elemente der Anatomie und Physiologie der Pflanzen“ in erster Auflage im Jahre 1881 und in zweiter 1885. Der zweite Band „Elemente der Organographie, Systematik und Biologie der Pflanzen“ erschien im Jahre 1884. Die Biologie wird von den Naturforschern nicht immer in demselben Umfange aufgefasst. Huxley und andere Engländer verstehen darunter die Lehre von den Organismen. Noch andere verstehen unter Biologie denjenigen Theil der Naturwissenschaft, der sich mit der Lebensweise der Organismen befasst. Diese verschiedene Auffassung erklärt sich leicht daraus, dass die Biologie von andern Disciplinen, wie der Physiologie, schwer zu trennen ist. Wenn man aber die verschiedenen Forschungsmethoden genauer betrachtet, so findet sich zwischen Biologie und Physiologie ein wesentlicher Unterschied. Die Physiologie sucht die Lebenserscheinungen auf exactem Wege zu erklären, d. h. die zu lösenden Aufgaben können einer chemischen oder einer physikalischen Untersuchung zugänglich gemacht werden; die Biologie hingegen beschäftigt sich mit Dingen, die auf exactem Wege noch nicht zu lösen sind, sondern sie sucht auf Grund der beobachteten Erscheinungen das Ziel durch Speculation zu erreichen.

Im vorliegenden Werke ist unter dem Begriffe Biologie zu verstehen, die Lehre von der Lebensweise, der Erblichkeit, der Veränderlichkeit, der Anpassung, der Entstehung und der natürlichen Verbreitung der organischen Wesen. Dem entsprechend ist das Buch in folgende vier Abschnitte eingetheilt: 1) Das

Leben des Individuums, 2) Die biologischen Verhältnisse der Fortpflanzung, 3) Die Entwickelung der Pflanzenwelt und 4) Die Verbreitung der Pflanzen. Dann folgt in einem Anhange noch eine Abhandlung über die historische Entwickelung der Botanik und die auf den Text des Buches bezüglichen Literaturangaben und Noten. Den Schluss bildet ein Sachregister und ein Register der systematischen Gattungsnamen.

Seitdem die Descendenztheorie so fruchtbringend auf die Naturwissenschaften eingewirkt hat, ist der Biologie grosse Aufmerksamkeit zugewendet worden. Die in dieser Richtung angestellten zahlreichen Untersuchungen und Beobachtungen bedürfen daher auch einer zeitweisen Zusammenfassung, um über das Ganze eine Uebersicht zu gewinnen. Ein weitschweifiges Eingehen auf einzelne Gegenstände ist daher von vorn herein ausgeschlossen, weil sonst die Uebersicht bedeutend erschwert ist. Am vortheilhaftesten ist es, wenn die gefundenen Thatsachen und Beobachtungen einheitlich zusammengefast werden, ohne sich dabei in Einzelheiten zu verlieren. Letzteres ist die Aufgabe der Specialforschung.

In dem vorliegenden Werke ist das Material recht übersichtlich geordnet und auch die Vortragsweise ist eine angenehme. Da die Literatur in dieser Richtung keine umfangreiche ist, so wird das Buch sicherlich eine grosse Verbreitung finden.

Halle, Saale. Dr. Heyer.

Potonié, H., Dr. Illustrirte Flora von Nord- und Mitteldeutschland, mit einer Einführung in die Botanik. Vierte, wesentlich verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 598 Abbild. Berlin, Verlag von Julius Springer 1889.

An eine Flora werden recht mannigfaltige Anforderungen gestellt. Der erfahrenere Botaniker verlangt möglichste Vollständigkeit, d. h. Anführung und Beschreibung auch der seltener vorkommenden Pflanzenformen und Varietäten. Der Anfänger hingegen wünscht, ohne allzugrosse Umstände möglichst schnell und bequem in dieses Gebiet eingeführt zu werden, so dass er im Stande ist, ihm unbekannte Pflanzen, nach der Flora schnell und sicher bestimmen zu können.

In dem vorliegenden Werke ist man bestrebt gewesen, in dieser Beziehung das Vollkommenste zu leisten, so dass möglichst allen Anforderungen entsprochen wird. Zu diesem Zwecke sind denn auch eine ganze Reihe von Mitarbeitern thätig gewesen, welche als Specialisten einzelne Theile bearbeitet haben. Man ist aber auch über den üblichen Rahmen einer Flora hinausgegangen und hat Manches mit aufgenommen, was besonders für den Anfänger wichtig ist.

So werden einleitend praktische Winke über das Botanisiren und über das Anlegen von Pflanzensammlungen gegeben. Dann folgt eine kurze Einführung in die Botanik überhaupt. Mit der Morphologie wird begonnen, so dass der Anfänger mit dem inneren Baue und mit den verschiedenen Organen und ihren Funktionen vertraut gemacht wird. Im zweiten Abschnitte wird die Pflanzenphysiologie erörtert, im dritten die Pflanzengeographie und im vierten die Systematik. Der specielle Theil beginnt mit den Kryptogamen, dann folgen die Gymnospermen etc. Ausser den einheimischen Pflanzen haben auch die Kulturpflanzen und Ziersträuche Berücksichtigung gefunden, so dass das Buch sehr vielseitig genannt werden muss. Für den Anfänger sind die Abbildungen zur Erläuterung schwierigerer Stellen sehr wesentlich. In einem Anhange sind noch aufgeführt: die medicinisch pharmaceutischen Pflanzen des Gebietes, die Giftpflanzen des Gebietes und eine Erklärung der im Buche gebrauchten Abkürzungen. Den Schluss bildet ein Register, in welchem sowohl die wissenschaftlichen wie die bekannteren Volksnamen der Pflanzen aufgeführt sind, so dass eine Orientirung leicht möglich ist.

Halle, Saale. Dr. Heyer.

Ritter, L., Königl. Garten-Inspektor in Engers, Oberleiter der rechtsrheinischen Reblaus-Untersuchungs- und Vernichtungs-Arbeiten. Mit 11 Abbildungen. Berlin und Neuwied, Heuser's Verlag 1889.

Das 61 Seiten starke Werkchen schildert in vier Abschnitten die Naturgeschichte der Reblaus und den jetzigen Stand der Reblaus-Angelegenheit überhaupt. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit der Naturgeschichte der Reblaus in ihren verschiedenen Entwickelungsstadien. Der zweite mit den durch die Reblaus an den Weinstöcken hervorgerufenen Krankheitserscheinungen. Der dritte mit der Herkunft und der Verbreitung der Reblaus und der vierte mit der Bekämpfung derselben. In einem fünften Abschnitte werden schliesslich noch verschiedene andere Schädiger des Weinstockes, Insekten und parasitische Pilze, erwähnt und beschrieben.

Das Buch ist vom praktischen Standpunkte aus geschrieben. Es ist zunächst für Winzer bestimmt, dann auch für alle, welche über die Reblausangelegenheit und deren jetzigen Stand eine Uebersicht haben wollen. Die Abbildungen, Rebläuse und kranke Theile des Weinstockes darstellend, erleichtern das Verständniss wesentlich. Das ausführliche, aber trotzdem nicht sehr umfangreiche Werkchen dürfte daher geeignet sein, sich in weiteren Kreisen Eingang zu verschaffen.

Halle, Saale. Dr. Heyer.

Regel, E., Descriptiones et emendationes plantarum in horto imperiali botanico Petropolitano cultarum. Petropoli 1889.

Das Heft bringt die Beschreibungen nachstehend verzeichneter Pflanzen: Tulipa Maximorviczi Rgl., Tulipa Batalini Rgl., Tulipa Dammanni Rgl., Allium Alexianum Rgl., Allium Przewalskianum Rgl., Allium ammophilum Heuff., Allium Kansuense Rgl., Allium cyaneum Rgl., Allium Sprengeri Rgl., Eucharis Lehmanni Rgl., Quesnelia Wittmackiana Rgl., Cryptanthus Morrenianus Rgl., Pleurothallis platystachya Rgl., Maxillaria crocea Lindl. β. Lietzei Rgl., Promenaea citrina h. Bull., Zygopetalum Sanderianum Rgl., Diastema Lehmanni Rgl., Clavija cauliflora Rgl., Begonia patula Kl., Gypsophila Raddeana Rgl.

Halle, Saale. Dr. Heyer.

Halle a|S., Gebauer-Schwetschke'sche Buchdruckerei.

Literatur.

Anfragen wegen Aufnahme von **Aufsätzen** in diese Zeitschrift, von Mittheilungen für das Vereins-Correspondenzblatt und wegen Redactionsangelegenheiten bitten wir an **Professor Dr. O. Luedecke**, Halle-Saale, Zinksgarten 8 zu richten.

Beilagen: 2 Prospekte der Verlagshandlung von **A. Pichler's Witwe & Sohn** in Wien, betr. Mik, Herbarium und Hinterwaldner, Wegweiser für Naturaliensammler; sowie 1 Prospekt der **Weidmann'schen Buchhandlung** in Berlin über Wossidlo, Zoologie.

Halle a. S., Gebauer-Schwetschke'sche Buchdruckerei.

Zeitschrift

für

Naturwissenschaften.

Originalabhandlungen und Berichte.

Herausgegeben

im Auftrage des naturwissenschaftlichen Vereins

für Sachsen und Thüringen

von

Geh. Bergrath **Dunker**.

Freiherr **von Fritsch**, Prof. in Halle. Prof. Dr. **Garcke** in Berlin.

Prof. Dr. **Knoblauch**, Geh. Reg.-Rath,

Präsident der Leopoldinischen Academie der Naturforscher in Halle.

Geh. Rath Professor Dr. **Leuckart** in Leipzig.

Prof. Dr. **Luedecke** in Halle, Prof. Dr. **E. Schmidt** in Marburg

und Professor Dr. **Zopf** in Halle.

Der ganzen Reihe LXII. Band.

Vierte Folge. Achter Band.

Drittes und Viertes Heft.

Mit 7 Holzschnitten.

Ausgabe für Vereinsmitglieder.

Halle a. S.

Verlag von Tausch & Grosse.

1889.

Preis pro Jahrgang (6 Hefte): 16 Mark.

Inhalt.

Originalaufsätze.

Berichte.

Fortgeschritteneren brauchbar, welcher aus diesen Angaben die für eingehendere Studien nöthigen Anweisungen entnehmen kann.

[*Stimmen der Presse — auszüglich.*]

Wenn zu den vorhandenen Lehrbüchern ein neues hinzutritt, so wird man an dasselbe, namentlich wenn die ersteren zweckentsprechend waren, vermehrte Anforderungen in Bezug auf Form und Inhalt stellen können.

Es freut uns berichten zu können, dass das vorliegende Lehrbuch diesen Anforderungen sehr wohl genügt.

Naturwissenschaftl. Rundschau. 1886. No 32.

Die durchsichtige Klarheit des allgemeinen Theils wird das Buch bald in den Kreisen der Studirenden beliebt machen, während andererseits die weise Beschränkung des speciellen Theils dasselbe vortheilhaft vor andern auszeichnet. Im Grossen und Ganzen sind die Holzschnitte gut ausgeführt und geben vollkommen ausreichend Vorstellung von der Gestalt der Mineralien; auch die sonstige Ausstattung ist lobenswerth.

Halle a. d. Saale. Luedecke.

Zeitschrift f. Naturwiss. 1885. Bd. LVIII.

Wegen seiner grossen Ausführlichkeit des allgemeinen wie der Vollständigkeit des speciellen Theiles, in welchem keines der zur Zeit bekannten Mineralien übergangen sein dürfte, kann B.'s Lehrbuch als ein dem Studium der Mineralogie durchaus förderliches Werk bezeichnet werden.

Litteraturblatt zur Berg- und Hüttenmännischen Zeitung. 1886. August.

Das obige Werk erfüllt seinen Zweck, zur Einführung in das wissenschaftliche Studium der Mineralogie zu dienen, in vortrefflicher Weise.

Deutsche Litteraturzeitung. 1887. No. 5.

Ueber isomere Dichlorbenzaldehyde und die sich von ihnen ableitenden Naphtalinderivate.

Von

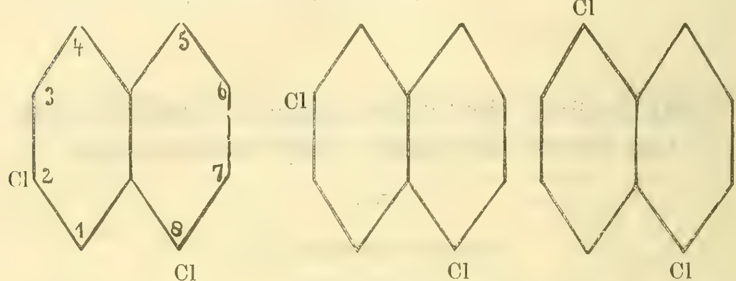
Eduard Schwechten.

Abhandlung
aus dem kgl. chem. Institut der Universität Halle.

Mitgetheilt von Dr. H. Erdmann.

Da das Naphtalin und seine Derivate in der letzten Zeit sowohl in rein wissenschaftlicher als in technischer Beziehung eine ausserordentliche Bedeutung erlangt haben, hat sich eine grosse Anzahl von Forschern bemüht, die Schwierigkeiten, welche sich einer genauen Constitutionsbestimmung der überaus zahlreichen Naphtalinderivate entgegenstellen, zu bemeistern. In dieser Hinsicht hat zuerst H. Erdmann (Berichte d. deutsch. chem. Ges. 20, 3185) mit Erfolg auf die hervorragende Sonderstellung der Chlorsubstitutionsprodukte des Naphtalins als Ausgangspunkte für die Feststellung der Constitution aller übrigen Abkömmlinge desselben aufmerksam gemacht, da die letzteren durch Ersetzung von Hydroxyl, Nitrosyl, Amid, Sulfogruppe u. s. w. durch Chlor leicht in die entsprechenden Chlornaphtaline übergeführt werden können. Die von ihm aufgefundene und in Anwendung gebrachte synthetische Methode (siehe Annalen 227, 242, Erdmann und Kirchhoff, ebendaselbst 247, 366 ff.) ermöglicht unter anderm die sichere Bestimmung der Constitution von acht der zehn

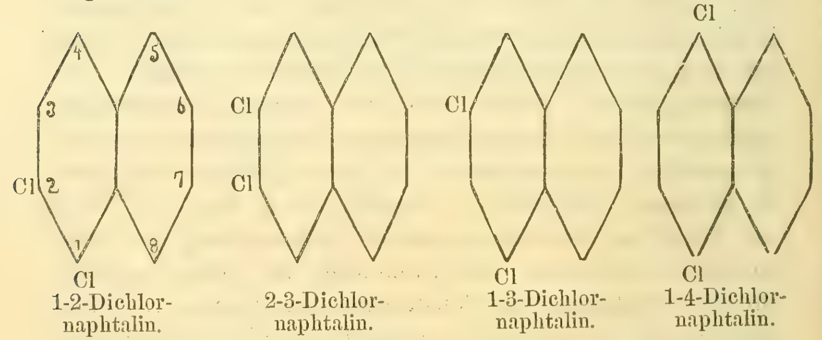
theoretisch möglichen Dichlornaphtaline. In seinen gemeinschaftlich mit R. Kirchhoff angestellten Versuchen gelang es ihm, über die Isomerieverhältnisse folgender 3 Dichlornaphtaline Aufklärung zu verschaffen. (Der Uebersichtlichkeit wegen sind im Naphtalinschema nur die substituirenden Chloratome bezeichnet.)



2-8-Dichlornaphtalin. 3-8-Dichlornaphtalin. 4-8-Dichlornaphtalin.

Das 1-8-Dichlornaphtalin (Schmp. 84°), welches aus der m-Chlorphenylparaconsäure (Annalen 247, 367) neben dem 3-8-Dichlornaphtalin ebenfalls hätte entstehen können, wurde auf diesem Wege noch nicht erhalten.[1])

Es blieben nun noch die folgenden vier, nach der obigen Methode bestimmbaren Isomeren übrig:



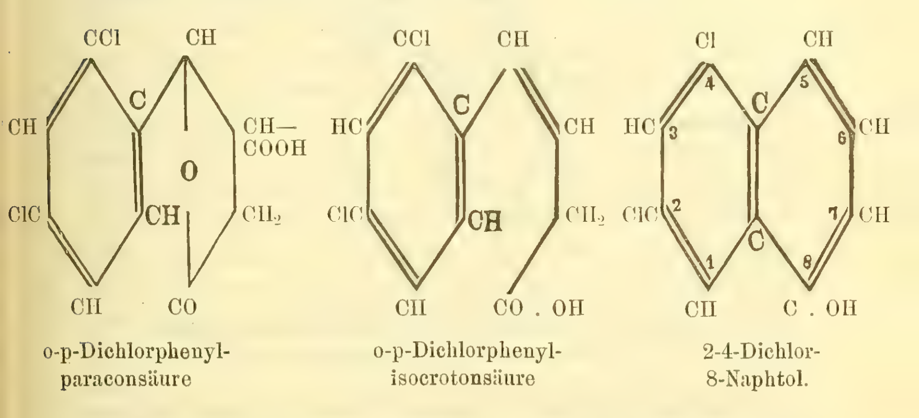
1-2-Dichlornaphtalin. 2-3-Dichlornaphtalin. 1-3-Dichlornaphtalin. 1-4-Dichlornaphtalin.

Mit der Synthese dieser vier nur in einem Kern substituirten Dichlornaphtaline, von denen nur das 1-4-Dichlornaphtalin mit Sicherheit bekannt ist, während über die übrigen nur höchst unsichere und sich vielfach widersprechende Angaben vorliegen, beschäftigt sich die vorliegende Abhandlung.

1) Vgl. Annalen d. Chemie 247.

Ausgehend von der Condensation genau bekannter disubstituirter Benzaldehyde mit Bernsteinsäure zu Dichlorphenylparaconsäuren erhielt ich durch geeignetes Erwärmen der letzteren die entsprechenden Dichlorphenylisocrotonsäuren und Dichlor-α Naphtole von bestimmter, genau bekannter Constitution, welche natürlich auch für die aus den letzteren durch Ersetzung des Hydroxyls entstehenden Naphtalinderivate von entscheidender Bedeutung ist.

Auf diese Weise bekam ich aus dem o-p-Dichlorbenzaldehyd $C_6H_3Cl_2COH(COH : Cl_2 = 1 : 2 : 4)$

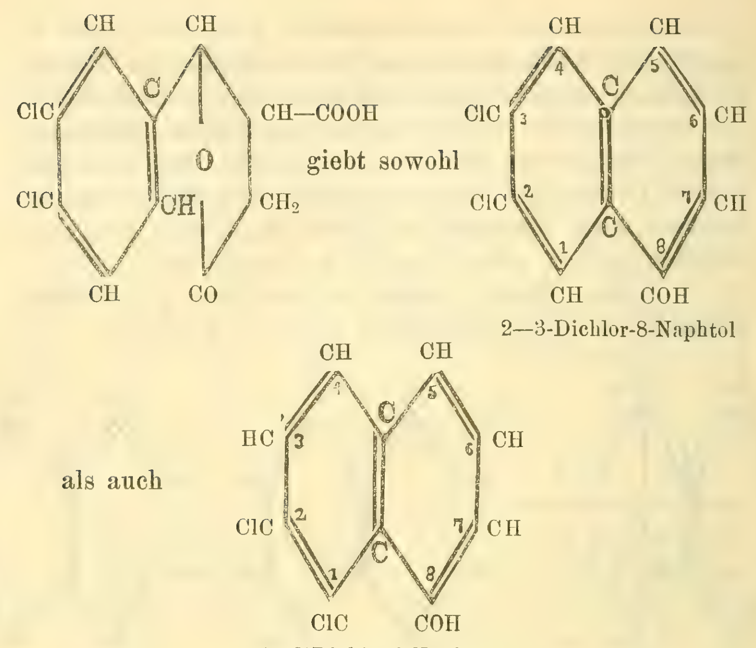


o-p-Dichlorphenylparaconsäure — o-p-Dichlorphenylisocrotonsäure — 2-4-Dichlor-8-Naphtol.

Analoge Resultate ergab der p-Dichlor-Benzaldehyd $C_6H_3Cl_2COH(COH : Cl_2 = 1 : 2 : 5)$, nämlich eine Dichlorphenylparaconsäure, eine Dichlorphenylisocrotonsäure und ein Dichlor-α-Naphtol, in welchen die beiden substituirenden Chloratome in Parastellung stehen.

Während die aus den beiden oben erwähnten Dichlorbenzaldehyden dargestellten Paraconsäuren nur je ein Dichlor-α-Naphtol liefern konnten, erhielt ich aus dem o-Dichlorbenzaldehyd $C_6H_3Cl_2(COH : Cl_2 = 1 : 3 : 4)$ eine Dichlorphenylparaconsäure, welche bei der Destillation die beiden der Theorie nach möglichen Dichlor-α-Naphtole lieferte.

Veranschaulicht wird die Möglichkeit der Bildung zweier Dichlor-α-Naphtole aus der erwähnten Säure nach folgendem Schema:



2—3-Dichlor-8-Naphtol

1—2-Dichlor-8-Naphtol.
(Bezüglich der Nomenclatur der Naphtalinderivate siehe
Ann. Chem. Pharm. 247, 310.)

Aus den vier oben erwähnten Dichlor-α-Naphtolen habe ich versucht, einige andere Derivate darzustellen, über die im Folgenden das Nähere berichtet werden soll. Zunächst handelte es sich um die Darstellung der substituirten Benzaldehyde.

I. Dichlorbezaldehyde.

Da die Angaben über Darstellung, Verhalten und Constitution dieser Gruppe von disubstituirten Benzaldehyden an Klarheit und Bestimmtheit in mancher Hinsicht zu wünschen übrig lassen, in einigen Punkten sogar wesentlich mit den von mir gemachten Erfahrungen in Widerspruch stehen, so beschreibe ich die Art und Weise der Darstellung und Constitutionsbestimmung der von mir verwandten Aldehyde etwas ausführlicher. Darstellung der disubstituirten Toluole, Ueberführung derselben in Dichlorbenzalchloride

und Verwandlung der letzteren in Dichlorbenzaldehyde — diese drei Operationen bedürfen zunächst, und zwar in dieser Reihenfolge, einer genaueren Darlegung.

A. Darstellung der Dichlortoluole: $C_6H_3Cl_2CH_3$.

1. o-p-Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2CH_3(CH_3 : Cl_2 = 1:2:4)$.

Dasselbe wurde aus salzsaurem Metatolylendiamin, einem aus der Fabrik von A. Gerber u. Co. in Basel bezogenen technischen Producte nach der von Sandmeyer (Ber. 17, 1633) angegebenen Methode dargestellt, welche nur in einigen unwesentlichen Punkten modificirt wurde.

Je 42 g Kupferchlorid wurden in 125 ccm heissem Wasser gelöst und dann mit 250 g od. 213 ccm roher Salzsäure vom specif. Gew. 1,175 und 32 g metallischem Kupfer unter Luftabschluss bis zum Entfärben gekocht. Zu dieser heissen Lösung von Kupferchlorür wurde ein Gemisch von 100 g salzsaurem Metatolylendiamin mit 150 g Salzsäure und 40 g Wasser gegeben; alsdann wurde unter tüchtigem Umschütteln der Kolbeninhalt mit circa 900 cm. einer 10 $^0/_0$ Natriumnitritlösung diazotirt. Unter heftiger Stickstoffentwicklung und Ausscheidung einer geringen Menge harziger Substanz bildete sich ein schweres, schwarzes Oel, welches sich am Boden des Gefässes sammelte. Das mit Wasserdampf übergetriebene, etwas roth gefärbte Rohproduct wurde mit Natronlauge gewaschen, um beigemengtes Kresol zu entfernen, mit Clorcalcium getrocknet und destillirt. Das Destillat hatte eine gelblich-grüne Färbung, welche durch geringe Spuren von Kresol verursacht wurde. Um letzteres gänzlich zu entfernen, wurde das Destillat einige Stunden mit Kalihydrat in Berührung gelassen und einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei eine vollständig wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 196—197,5^0 überging.

Aus 1000 g salzsaurem Metatolylendiamin bekam ich 370 g reines Dichlortoluol, circa 45 $^0/_0$ der theoretischen Ausbeute.

Annähernd dieselbe Ausbeute erhielt ich beim Diazotiren einer ebenso grossen Menge in der Kälte und bei

nachfolgendem Aufkochen, sodass es im Wesentlichen gleichgültig erscheint, ob man diese Operation in der Wärme oder Kälte vornimmt.

2. o-Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2CH_3(CH_3Cl_2=1:3:4)$.

Die Methode, welche zur Darstellung des o-Dichlortoluols führt, beruht im Wesentlichen auf der Erfahrung, dass bei der Chlorirung von p-Acettoluid das substituirende Chloratom sich in die Orthostellung zum CH_3.CO.NH begiebt, welches letztere durch Verseifung mit Salzsäure und Behandeln des erhaltenen salzsauren Chlor-p-Toluidins nach der Sandmeyerschen Methode gegen Chlor umgetauscht wird.

Die Chlorirung des p-Acettoluids schien nach den bisherigen Angaben, namentlich nach den zahlreichen, von Lellmann und Klotz darüber angestellten Versuchen*) mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Nichts destoweniger ist sie eine überaus einfache Operation. Allerdings ist es nicht zweckmässig, nach Wroblewsky in wässriger Suspension zu arbeiten, da, wie letzterer selbst angiebt**), ein grosser Theil der Substanz verharzt. In concentrirter warmer Eisessiglösung lässt sich dagegen das Acettoluid sehr gut chloriren, und die Misserfolge von Lellmann und Klotz sind nur darauf zurückzuführen, dass die genannten Forscher aus übergrosser Vorsicht in sehr verdünnter kalter Lösung bei 0^0 operirten.

Unter diesen von Lellmann und Klotz eingehaltenen Bedingungen ist die Ausbeute in der That eine sehr schlechte, was vielleicht auf die Bildung von aromatischen Chlorstickstoffen***) zurückzuführen ist.

Das Verfahren, welches ich behufs Gewinnung des o-Dichlortoluols einschlug, war folgendes:

In geräumigen, mit Rückflusskühlern versehenen Retorten wurden je 900 g Paratoluidin mit einem geringen

---

*) Annalen 231, 309 ff.

**) Annalen 168, 196.

***) vgl. Bender: Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. XIX, 2272.

Ueberschuss von Eisessig ungefähr 12 Stunden lang im Sieden erhalten und alsdann der überschüssige Eisessig abdestillirt. Der geschmolzene Rückstand wurde in eine Schale gegossen, worin er beim Erkalten als eine etwas dunkelgefärbte Krystallmasse erstarrte. Das auf diese Weise erhaltene p-Acettoluid wurde in Portionen zu je 100 g in 100 ccm Eisessig heiss gelöst. Diese Portionen wurden noch heiss in je drei mit einander durch Glasröhren luftdicht verbundenen Kolben gleichzeitig aus einem circa 160 g d. h. etwas mehr als die berechnete Menge Chlor liefernden Kipp'schen Apparat chlorirt. Der ausserordentlich starke Chlorstrom wird anfangs schon im ersten Kolben vollständig absorbirt, wobei der Kolbeninhalt ohne äussere Erwärmung siedend heiss bleibt.

Ist aber das Acettoluid im ersten Kolben völlig in Chloracettoluid umgewandelt, so geht die Hauptmasse des Chlors unverändert durch und wird im zweiten Kolben aufgenommen, was sich auch in einer starken Temperaturerhöhung desselben zeigt. Nun entfernt man den ersten Kolben, um eine weitere Einwirkung des Chlors auf das gebildete Monochloracettoluid, welche übrigens nicht leicht stattzufinden scheint, zu verhindern u. s. f. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt rasch zu einer krystallinischen Masse, welche mit einem schwarzen Harz durchsetzt ist. Durch gelindes Erwärmen schmolz dieselbe zu einer dunklen, zähen Flüssigkeit, welche in einer Retorte, nachdem der Eisessig abdestillirt war, behufs Verseifung mit einer circa 20 procentigen Salzsäure ungefähr 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann zur Entfernung der beigemengten gechlorten Kresole mit Wasserdampf abgeblasen wurde.

Aus der stark salzsauren Lösung schieden sich in der Retorte beim Erkalten Krystalle von salzsaurem Chlortoluidin ab nebst einer nicht geringen Menge dunkler, harziger Substanz. Ungefähr $^2/_3$ des gesamten auf diese Weise erhaltenen Rohproductes wurden, behufs Gewinnung von reinem Chlortoluidin mit concentrirter Natronlauge behandelt. Durch Ueberdestilliren mit Wasserdampf wurde ausserdem eine Trennung von dem schwer flüchtigen Di-

chlortoluidin, welches sich nebenbei gebildet hatte, bewirkt. Beim Fractioniren des so erhaltenen, mit Chorcalcium getrockneten Chlortoluidins zeigte sich fast kein Vorlauf und nur ein sehr geringer Rückstand.

Ich erhielt aus ungefähr 1200 g p-Toluidin: 327 g Chlortoluidin vom Siedepunkt 218—225°, welche 218 g reines Dichlortoluol Siedepunkt 205—8° gaben.

Das letzte Drittel des rohen salzsauren Chlortoluidins wurde aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und direct nach der Sandmeyerschen Methode in Dichlortoluol übergeführt.

Aus 300 g salzsaurem Chlortoluidin bekam ich 125 g Dichlortoluol vom Siedepunkt 205—8°.

Da die Angaben von Wroblewsky über das oben erwähnte Chloracettoluid in Bezug auf den Schmelzpunkt 98° wesentlich von denen Lellmann's (114—115°) abweichen, so habe ich das Chloracettoluid in völlig reinem Zustande dargestellt. Ich fand den Schmelzpunkt des Chloracettoluids bei 110—111°, also ziemlich den Angaben Lellmann's entsprechend. Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab Folgendes:

0,2835 g Substanz gaben 0,2196 AgCl.

Berechnet für $C_6H_3ClCH_3NHCH_3CO = 183,07$	Gefunden:
$Cl = 19,16\%$	$19,32\%$ Cl.

B. Ueberführung der Dichlortoluole in Dichlorbenzalchloride.

Zu diesem Zwecke verfuhr ich bei meinem ersten Versuche nach der bisherigen Methode*), indem ich von dem auf seine Siedetemperatur erhitzten Dichlortoluol die der berechneten Gewichtszunahme entsprechende Quantität Chlor absorbiren liess. Bei der fractionirten Destillation des so erhaltenen Productes fand sich aber, dass neben dem Dichlorbenzalchlorid eine nicht unbeträchtliche Menge von Dichlorbenzotrichlorid entstanden war. Dieser Uebelstand beruht darauf, dass durch den lebhaften Chlorstrom

*) Erdmann und Kirchhoff, Annal. 247, 368.

das ohnehin leicht flüchtige Dichlortoluol in grösseren Mengen mit fortgerissen war; die hierdurch entstandene Gewichtsdifferenz wurde aber durch überschüssiges Chlor ausgeglichen und hierdurch die Entstehung einer grösseren Quantität von Trichlorid befördert. Die blosse Constatirung der entsprechenden Gewichtszunahmen bietet demnach bei flüchtigen Substanzen keine vollständige Sicherheit. Aus diesem Grunde leitete ich in der Folgezeit nur solange Chlor in die siedende Flüssigkeit, bis der Dampf derselben die dem Dichlorbenzalchlorid entsprechende Siedetemperatur zeigte, welche durch ein im Kolben angebrachtes Thermometer bequem beobachtet werden konnte. Bildung von Trichlorid war auf diese Weise so gut wie ausgeschlossen; ausserdem fällt das Unterbrechen der Operation, das Auseinandernehmen des Apparates, das wiederholte Wägen und dgl. hierbei vollständig fort.

Von wesentlichem Vortheile aber war die Anwendung von Phosphorpentachlorid als Chlorüberträger.

Bei einem früheren Versuche, Phosphor als Halogenüberträger in den Kern der aromatischen Säuren zu benutzen, wie dieses mit glücklichsten Erfolg, in letzter Zeit besonders von Professor Volhard, bei den Fettsäuren durchgeführt war (Annalen 242, 140), gelangte ich zu keinem befriedigenden Resultate; diese Erfahrung brachte mich nun auf den Gedanken, dass sich Phosphor vielleicht mit Vortheil als Chlorüberträger für die Seitenkette der aromatischen Verbindungen verwerthen liesse. Die in dieser Richtung angestellten Versuche bestätigten meine Voraussetzung. Zwei Chlorirungsversuche von p-Chlortoluol $C_5H_4ClCH_3$ wurden nebeneinander unter möglichst gleichen Bedingungen angestellt, nur mit dem Unterschiede, dass bei dem ersten 3 g PCl_5 als Chlorüberträger verwandt wurden.

	a. 126 g $C_6H_4ClCH_3$ + 3 g PCl_5	b. 126 g $C_6H_4ClCH_3$ ohne PCl_5
Die Siedetemperatur steigt von 20 zu 20 Minuten:	156°	156°
	180°	164°
	202	173°
	220°	176°
	233°	180°
Gewichtszunahme:	54 g Cl	12 g Cl.

Ausbeute: 154 g $C_6H_4ClCHCl_2$ Siedep. 232--40°.

Auch bei der Chlorirung von o-p-Dichlortoluol (1:2:4) zeigte sich, dass das mit PCl_5 behandelte in gleicher Zeit viel mehr, ungefähr drei mal so viel Chlor absorbirt hatte, wie das ohne Zuhülfenahme von PCl_5 chlorirte.

Vollständig analog verlief endlich auch die Chlorirung des isomeren Dichlortoluols (1:3:4) vom Siedep. 205—8°.

109 g Dichlortoluol mit 3 g PCl_5 zeigten nach Verlauf einer Stunde eine Siedepunktserhöhung von 40° und eine Gewichtszunahme von 27 g Cl, während eine ebenso grosse Menge von gleichem Dichlortoluol nach Verlauf derselben Zeit — aber ohne Zuhülfenahme von PCl_5 — nur um 10—11° in der Temperatur und nur 7 g an Gewicht zugenommen hatte.

C. Verwandlung der Dichlorbenzalchloride in Dichlorbenzaldehyde.

Die Methode, welche ich bei verschiedenen substituirten Benzalchloriden zum Ersatz der Chloratome durch Sauerstoff in Anwendung brachte, beruht auf dem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen*) veröffentlichten Verfahren. Eine bestimmte Menge Benzalchlorid wurde mit der vierfachen Gewichtsmenge eines Gemisches gleicher Theile rauchender Schwefelsäure von 10 Procent Anhydrid-Gehalt und der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure in einem mit Steigerohr versehenen Kolben anhaltend kräftig durchgeschüttelt, bis die lebhafte Salzsäureentwicklung aufhörte**). Diese Salzsäureentwicklung begann bei dem Dichlorbenzalchlorid von der Constitution $CHCl_2:Cl:Cl$ 1:3:4 schon in der Kälte und vollendete sich bei 30—40°, während bei dem isomeren Dichlorbenzalchlorid, welches ein Cloratom in Orthostellung zum $CHCl_2$ enthält ($CHCl_2:Cl_2 = 1:2:4$), die in dem angezogenen Patente vorgeschriebene Erhöhung der Temperatur auf 40—50° zur Einleitung und Vollendung dieser Reaction erforderlich war.

---

*) D. R.-P. 32238; Bericht der deutsch. chem. Gesellsch. 18. (Ref.) 470.

**) Seelig, (Annalen der Chemie 237 148, 167) hat bei analogen Reactionen merkwürdiger Weise eine Salzsäureentwicklung überhaupt nicht beobachtet.

Die erkaltete, eventuell von einer darauf schwimmenden, aus unzersetzten Chloriden bestehenden Schicht im Scheidetrichter getrennte Säurelösung wurde schliesslich in einem möglichst dünnen Strahle und unter stetem Umrühren auf Eis gegossen, colirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann behufs Entfernung der als Neben produkt entstandenen substituirten Benzoësäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt.

Der rohe, kurze Zeit auf einem Thonteller an der Luft getrocknete Aldehyd wurde dann der fractionirten Destillation unterworfen.

1. *o-p-Dichlorbenzaldehyd*
$C_6H_3Cl_2COH(COH:Cl_2 = 1:2:4)$

Erhalten wurden nach obiger Methode

a. aus 200 g Dichlorbenzalchlorid 109 g Aldehyd vom Siedepunkt 231—45^0

b. aus 200 g Benzalchlorid 97 g Aldehyd vom Siedepunkt 230—46^0.

Der Schmelzpunkt des reinen, in schneeweissen Prismen krystallisirenden Aldehyds, der den charakteristischen Geruch des nicht substituirten Bittermandelöls in hohem Masse besitzt, liegt bei 70—71^0 *).

Um jeden Zweifel an der Meta-Stellung der beiden substituirenden Chloratome zu beseitigen, wurde die als Nebenprodukt erhaltene Dichlorbenzoësäure ($CO_2H:Cl_2 = 1:2:4$) vom Schmelzpunkt 158^0 behufs Ueberführung in eines der bekannten Dichlorbenzole mit einem Gemisch von conc. H_2SO_4 und Wasser im Verhältniss von 3 : 1 im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden hindurch auf 180—220^0 erhitzt. Das auf diese Weise erhaltene flüssige Dichlorbenzol wurde nitrirt und ergab das bei 103^0 schmelzende m-Dichlordinitrobenzol **).

---

*) Seelig, (Annalen der Chemie 237, 168.)

**) Körner, Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1875, 323.

2. *p-Dichlorbenzaldehyd (COH: Cl_2 = 1:2:5).*

Ueber den zweiten, von mir zur Condensation mit Bernsteinsäure verwertheten Aldehyd, welcher der Güte des Herrn Prof. Gnehm in Basel zu verdanken ist, sind die in der Litteratur vorhandenen Angaben sehr unvollständig. Derselbe ist nach einem noch nicht veröffentlichten Verfahren dargestellt (Ber. 17, 752), und über seine Constitution sind nur sehr unbestimmte Mittheilungen gemacht, so dass dieselbe erst noch festzustellen war. Zu diesem Zwecke wurde ein Theil des Aldehyds in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu der entsprechenden bei 152—53° schmelzenden Dichlorbenzoësäure oxydirt, welche letztere, nach der oben angegebenen Methode behandelt, das bei 53—54° schmelzende Paradichlorbenzol gab. Bei der Para-Stellung der beiden substituirenden Chloratome ist aber nur ein Aldehyd möglich und die Constitution desselben somit über allen Zweifel erhaben *).

Das von mir in Arbeit genommene Präparat bestand aus compacten, weissen Stücken, von starkem, dem Benzaldehyd ähnlichen Geruch. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chloroform, Benzol, Ligroin, Aether und Alcohol. Aus Ligroin hinterbleibt dieser Aldehyd nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in strahligen Krusten, aus Alcohol in Nadelbüscheln. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit olivengelber Farbe und fällt beim Zusatz von Wasser krystallinisch heraus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 57—58°.

Die Disulfitverbindung löst sich leicht in Wasser, wird aber hierin durch Erwärmen schnell zersetzt. Aus der wässrigen Lösung wird dieselbe durch Zusatz von Natriumdisulfit als wollig verfilzte Krystallmasse ausgesalzen. — Nitrirt man den Aldehyd durch Eintragen in eiskalte absolute Salpetersäure und giesst in Eiswasser, so scheidet sich ein helles Nitroproduct ab. Löst man dieses in Aceton, setzt vorsichtig einige Tropfen Natronlauge hinzu und ver-

---

*) Beilstein (II. Auflage, Band III S. 21) vermuthet irrthümlich, dass die beiden Chloratome dieses Aldehyds in Meta-Stellung zum COH stehen.

dünnt mit Wasser, so färbt sich die Lösung beim Erwärmen braun und es fällt Tetra-Chlorindigo heraus.

3. o-Dichlorbenzaldehyd ($COH : Cl_2 = 1 : 3 : 4$).

Aus 398 g Dichlorbenzalchlorid vom Siedep. 255—60° wurden circa 200 g Dichlorbenzaldehyd vom Siedep. 247—48° und Schmelzp. 43—44° erhalten. Da nach Beilstein (Annal. 152, 229.) der Schmelzp. des o-Dichlorbenzaldehyds bei 68° liegen soll, so wurde auf die Reindarstellung desselben besondere Sorgfalt verwendet. Der Schmelzpunkt änderte sich aber bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht. Bei der Oxydation mit Permanganatlösung entsteht aus diesem Aldehyd die bei 201—202° schmelzende Dichlorbenzoësäure ($CO_2H : Cl_2 = 1 : 3 : 4$), über deren Constitution kein Zweifel ist. (Annalen 152, 232 u. ibidem 231, 314).

Zum Ueberflusse wurde dieselbe noch in o-Dichlorbenzol übergeführt, welches beim Nitriren mit concentrirter Salpetersäure das bei 43° schmelzende o-Dichlornitrobenzol gab. Der Aldehyd ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und besitzt einen angenehmen Bittermandelölgeruch. Seine sonstigen Eigenschaften stimmen im Wesentlichen mit denen der oben beschriebenen Isomeren überein.

II. Dichlorphenylparaconsäuren.

Ein inniges Gemisch molecularer Mengen von Dichlorbenzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und frisch geschmolzenem Kaliumacetat wurde in einem mit langem Glasrohr versehenen Kolben im Oelbade 4—5 Stunden auf 130—140° erhitzt, nachdem die Reaction durch Erwärmen auf 150° eingeleitet war. Von wesentlichem Vortheile für die Erhöhung der Ausbeute ist es, wenn man das zu einer zähflüssigen, erst dunkelgrün, dann braun gefärbten Masse zusammengeschmolzene Gemisch tüchtig umrührt. Die Reaction findet sonst hauptsächlich nur an den Wänden des Kolbens statt, während die Masse in der Mitte des Gefässes verhältnissmässig langsam und unvollständig an der Reaction theilnimmt. Durch Anwendung eines eigenst zu diesem

Zwecke von mir konstruirten kleinen Rührapparates, der sich bequem in den Kolben hineinbringen und ebenso leicht wieder entfernen lässt, erzielte ich eine um circa 40 % bessere Ausbeute an roher Säure wie sonst. Auch zeigte es sich, dass es nicht nöthig war, das Reactionsprodukt durch Destillation mit Wasserdampf von etwa unangegriffenem Aldehyd zu reinigen, da letzterer vollständig in Reaction getreten war.

Der Kolbeninhalt wurde einige Male mit heissem Wasser und zuletzt mit stark verdünnter Natronlauge ausgezogen und die Dichlorphenylparaconsäure, die als Alkalisalz in Lösung gegangen war, durch Salzsäure gefällt. Ein Theil des so erhaltenen Rohproduktes wurde behufs Reindarstellung der Dichlorphenylparaconsäure mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, ein Verfahren, welches schon von Jayne (Ann. 216, 100) bei der Phenylparaconsäure und von R. Kirchhoff bei den Monochlorphenylparaconsäuren (Annalen 247, 369) mit Erfolg angewandt ist. Die Verunreinigungen: Dichlorphenylisocrotonsäuren und Dichlorbenzoësäure lösten sich zum grössten Theile darin auf. Um auch den letzten Rest von Verunreinigungen zu entfernen, wurde nach der von H. Erdmann (Ber. 18, 2742) für die p-Nitrophenylparaconsäure angegebenen Methode die zurückbleibende in Schwefelkohlenstoff unlösliche Säure mit heisser Baryumhydratlösung behandelt; das hierbei gebildete unlösliche Salz der Dichlorphenylitamalsäure wurde mit Salzsäure zersetzt; die kalte, nur wenig getrübte salzsaure Lösung scheidet beim Kochen die Dichlorphenylparaconsäure ab, welche nach einmaliger Umkrystallisation aus heissem Wasser ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändert.

1. *o-p-Dichlorphenylparaconsäure*: $C_{11}H_8Cl_2O_4$.

Aus 125 g o-p-Dichlorbenzaldehyd wurden 135 g rohe Säure erhalten, während ich früher (ohne Rührapparat) aus circa 200 g Aldehyd nur 112 g rohe Säure erzielen konnte.

Die reine Säure löst sich in ungefähr 140 Theilen heissen Wassers und fällt beim Erkalten in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 164,5—165,5° heraus. Sie

krystallisirt ohne Krystallwasser: 0,6853 g Säure veränderten, einige Stunden auf 110—20° erhitzt, ihr Gewicht nicht.

0, 2424 g Säure gaben 0,2504 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_8Cl_2O_4 = 274,25$:		Gefunden:
Cl	25,78%	25,56%

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich nicht roth, wie die o-Chlorphenylparaconsäure und Phenylparaconsäure, sondern braun, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Sie bildet ein in heissem Wasser leicht lösliches Baryumsalz, welches aus einer concentrirten Lösung in ziemlich compacten Prismen auskrystallisirt.

Sie hat, wie auch die übrigen Phenyl-Paraconsäuren, einen intensiv bitteren Geschmack.

2. p-Dichlor-Phenylparaconsäure $C_{11}H_8Cl_2O_4 + H_2O$.

100 g Aldehyd gaben 134 g rohe Säure, deren Schmelzpunkt bei 184—86° lag. Die reine Säure schmilzt bei 197—98° und beginnt bei 212° Kohlensäure abzuspalten. Sie krystallisirt aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung in weissen, seideglänzenden Blättchen. Die Analyse berechtigt zur Annahme der Formel $C_{11}H_8Cl_2O_4 + 1$ aq:

0,3364 g Säure verloren — bei 110° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet — 0,0964 g Wasser, gleich 2,87%, berechnet 3,16%.

0,1389 g der getrockneten Säure gaben 0,1437 g AgCl entsprechend 25,59% Cl. berechnet 25,78%.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt Braunfärbung ein; beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich bräunliche Flocken ab, die sich in Natronlauge mit schwachgelber Farbe lösen.

3. o-Dichlor-Phenylparaconsäure.

Aus 180 g o-Dichlorbenzaldehyd ($COH : Cl_2 = 1:3:4$) wurden 227 g rohe Säure erhalten vom Schmelzpunkt 118—23°; die vollständig reine, aus der wässrigen Lösung in schneeweissen, glänzenden Nadeln erhaltene Säure schmilzt bei

136—37° und beginnt bei ungefähr 170° Kohlensäure abzuspalten. Die Analyse ergab folgendes:

0,1658 g Substanz lieferten 0,2913 g CO_2
und 0,0464 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C = 48,00 %	47,88 %
H = 3,31 %	3,10 %.

Sie färbt sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure schwarzbraun; beim Verdünnen mit Wasser Abscheidung von bräunlichen Flocken, welche sich in Natronlauge mit grünlich-gelber Farbe lösen.

III. Dichlorphenylisocrotonsäuren.

Die eben beschriebenen Dichlorphenylparaconsäuren liefern bei geeignetem Erwärmen zuerst unter Abspaltung von Kohlensäure drei isomere Dichlorphenylisocrotonsäuren, aus denen bei höherer Temperatur die entsprechenden Dichlor-α-Naphtole entstehen. Obwohl es für die Darstellung der letzteren nicht nöthig ist, die Isocrotonsäuren zu isoliren, so habe ich doch, des theoretischen Interesses wegen, soweit es ohne allzu grosse Schwierigkeiten zu erreichen war, dieselben rein zu erhalten versucht, um aus ihnen ebenfalls die betreffenden Dichlor-α-Naphtole zu gewinnen. So gelang es mir, die der von R. Kirchhoff erhaltenen p-Chlorphenylparaconsäure entsprechende mono-substituirte Isocrotonsäure, ferner die m-Dichlor- und p-Dichlorphenylisocrotonsäure zu isoliren, während meine Bemühungen in betreff der o-Dichlor-Phenylisocrotonsäure noch nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet waren.

1. p-Chlorphenylisocrotonsäure. $C_{10}H_9ClO_2 = 196$.

Dieselbe kann leicht bei gelindem, vorsichtigem Erhitzen der p-Chlorphenylparaconsäure erhalten werden. Zu diesem Zwecke wurde eine geringe Menge der letzteren in einem Oelbade solange erwärmt, als Kohlensäureabspaltung beobachtet werden konnte. Der Rückstand löste sich erst beim Erwärmen vollständig in Natronlauge; die alkalische Lösung gab mit 1-4-Diazonaphtalinsulfosäure nur eine ganz

schwache Rothfärbung, sodass sich nur eine äusserst unbedeutende Spur von Chlornaphtol gebildet haben konnte.

Diese Säure bildet ein ziemlich schwer lösliches Natronsalz, welches in prächtigen Prismen krystallisirt. Um dieselbe im freien Zustande zu bekommen, wurde die Mutterlauge des Natronsalzes mit Wasser verdünnt und durch Salzsäure die Parachlorphenylisocrotonsäure gefällt, welche sich in weissen, mikroscopisch-kleinen Nädelchen ausscheidet. Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, zeigt dieselbe den Schmelzp. 108—9°.

0.2688 Säure gaben 0,1946 g Silberchlorid, entsprechend 17,91% Chlor, berechnet 18,06%.

Die Analyse des Natronsalzes ergab Folgendes:

a) 1. 0,1719 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 80° bis zum gleichbleibenden Gewicht 0,0251 g Wasser.
2. Der Rückstand bestand, nach dem Glühen, aus 0,0372 g NaCl.

b) 1. 0,0552 g Substanz wurden bei 80° getrocknet: Verlust 0,0076 g Wasser.
2. Beim Glühen, nach Zusatz von Schwefelsäure hinterblieb 0,0159 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_8ClO_2Na+2H_2O$		Gefunden: I	II
H_2O	14,15%	14,61	13,77
Na	9,06%	8,53	9,33

Diese Säure spaltet, einige Zeit auf ihren Siedepunkt erhitzt, deutlich sichtbar Wasser ab und liefert das von R. Kirchhoff aus der p-Chlorphenylparaconsäure erhaltene Chornaphtol vom Schmelzp. 123°.

2. *o-p-Dichlorphenylisocrotonsäure.*

Dieselbe wurde theils als Nebenprodukt bei der Destillation der o-p-Dichlorphenylparaconsäure, theils direct aus letzterer gewonnen.

Der Schmelzpunkt der aus Schwefelkohlenstoff in prächtigen weissen Prismen krystallisirenden Säure liegt bei 120—21°.

Längere Zeit auf ihren Siedepunkt erbitzt, liefert sie das weiter unten genau beschriebene 2—4 Dichlor-8-Naphtol vom Schmelzpunkte 132°.

0,2082 g Säure gaben 0,2574 g AgCl

Berechnet für $C_{10}H_8Cl_2O_2 = 230,37$:	Gefunden:
Cl=30,29%	30,53%.

3. p-Dichlor-Phenylisocrotonsäure.

Dieselbe wurde genau nach derselben Methode erhalten, wie die eben erwähnte isomere Säure; sie krystallisirt ebenfalls aus Schwefelkohlenstoff in schönen, weissen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 148—49° liegt.

Aus derselben wurde der als 1—4-Dichlor-8-Naphtol weiter unten beschriebene Körper vom Schmelzpunkt 114—115° gewonnen.

Bei der Analyse lieferten 0,1483 g Substanz 0,1840 g AgCl, entsprechend 30,68%, während die Theorie 30,29% erforderte.

4. o-Dichlor-Phenylisocrotonsäure.

Die Darstellung dieser Säure stiess auf Schwierigkeiten, da die bei 136—37° schmelzende o-Dichlorphenylparaconsäure ausserordentlich leicht durch die Wärme zersetzt wird.

Ich erhielt zwar eine in Wasser schwer lösliche, zuerst ölig ausfallende, dann krystallinisch zu weissen, glänzenden Nädelchen erstarrende Säure vom Schmelzpunkt 63—64°, aber in so geringer Menge, dass eine Analyse nicht gemacht werden konnte. Im Röhrchen erhitzt, gibt sie alsdann in alkalischer Lösung mit 1—4-Diazonaphtalinsulfosäure die so empfindliche Naphtolreaction.

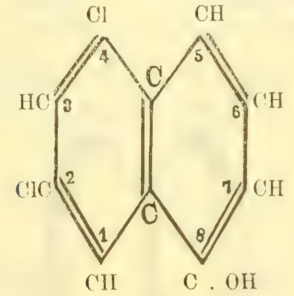
IV. Dichlor-α-Naphtole.

Durch Destillation der oben beschriebenen Dichlorphenylparacon- und -isocrotonsäuren erhält man, neben einigen anderen Producten, die entsprechenden Dichlor-α-Naphtole. Diese Umwandlung vollzieht sich in zwei, bisweilen ganz deutlich von einander zu unterscheidenden Phasen. Zuerst wird bei vorsichtigem Erwärmen die Dichlorphenylparaconsäure unter heftiger Kohlensäureabspaltung in die entsprechende Isocrotonsäure übergeführt. Bei stärkerem Erhitzen gibt die letztere Wasser ab und mit den Wasserdämpfen destillirt das Naphtol und einige unzersetzte Säure über.

Das Destillat löst sich leicht in Natronlauge, während gewöhnlich eine geringe Menge Oel zurückbleibt. Die alkalische, stark verdünnte Lösung wurde durch ein mehrfach gelegtes nasses Filter filtrirt und auf diesem Wege bequem von dem in Natronlauge unlöslichen Oele getrennt. Das letztere wurde einer besonderen Untersuchung nicht unterworfen. Das klare, etwas rothbraun gefärbte Filtrat wurde erst mit Salzsäure annähernd neutralisirt, wobei sich nur eine schwache Trübung zeigte und dann mit Kohlensäure übersättigt.

Das Dichlor-α-Naphtol scheidet sich dann in äusserst kleinen, verfilzten Nädelchen ab, deren Schmelzpunkt gewöhnlich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff constant blieb.

1. 2-4-Dichlor-8-Naphtol.



Aus ungefähr 300 g roher, lufttrockener o-p-Dichlorphenylparaconsäure erhielt ich an 50 g von diesem Naphtol, welches aus Schwefelkohlenstoff in grossen, hellgelben Prismen vom Schmelzpunkt 132° krystallisirt. Es ist in heissem Wasser etwas löslich, fast geschmack- und geruchlos. Mit Eisenchlorid gibt es anfangs einen weissen Niederschlag, der in der Hitze bei Ueberschuss von Eisen sich wenig violett färbt. — Mit 1—4-Diazonaphtalinsulfosäure erhält man in verdünnter alkalischer Lösung eine sehr intensive Purpur-Färbung, welche Reaction für den Nachweis auch der geringsten Spuren von Naphtol sehr werthvoll ist.

0,1940 g Dichlornaphtol lieferten 0,2634 g Silberchlorid.

Berechnet für $C_{10}H_5Cl_2OH = 212,38$	Gefunden:
Cl = 33,31%	33,54%

Das entsprechende Acetylderivat:

$C_{10}H_5Cl_2O.OC.CH_3$

entsteht durch längeres Kochen von 2—4-Dichlor-8-Naphtol mit ungefähr der vierfachen Menge Acetylchlorid. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt es in warzenförmigen Krystallen, vom Schmelzp. 108—9°.

Aus Chloroform und Ligroin einige Male umkrystallisirt, wobei es in grossen, etwas gelb gefärbten Prismen erhalten wurde, schmolz es constant bei 110°.

0,1794 g Substanz gaben 0,2012 g AgCl

Berechnet für $C_{10}H_5Cl_2O.OC.CH_3 = 254,26$	Gefunden:
Cl 27,82%	27,73%.

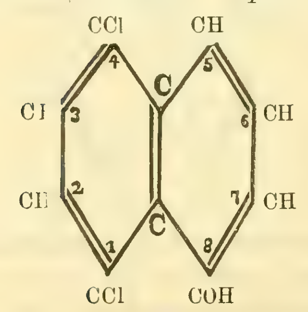
Bei der Verbrennung gaben 0,1336 g Substanz

$CO_2 = 0,2758$ g

$H_2O = 0\ 0365$ g

Berechnet:	Gefunden:
C = 56,48%	56,30%
H = 3,15%	3,04%

2. *1—4-Dichlor-8-Naphtol.*



Es wurde in sehr geringer Ausbeute aus der p-Dichlorphenylparaconsäure erhalten; die letztere verharzt sehr leicht beim Erwärmen, sodass bei der Destillation eine Menge verkohlter Substanz zurückbleibt, ausserdem bilden sich grössere Quantitäten öliger Nebenprodukte, welche die Ausbeute an reinem Napthol sehr herabmindern. Es löst sich nur wenig in heissem Wasser und fällt beim Erkalten erst ölig, dann krystallinisch wieder heraus. Der Schmelzpunkt des reinen aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirten Naphtols liegt bei 114—15°.

Mit Eisenchlorid entsteht eine weisse Trübung; beim Erwärmen scheiden sich violette Flocken ab. Die Farben-

reaction mit 1—4-Diazonaphtalinsulfosäure ist wesentlich anders als bei dem 2—4-Dichlor-8-Naphtol: statt purpurroth ist sie tief dunkel violett.

0,1293 g Subst. gaben 0,1756 g AgCl.

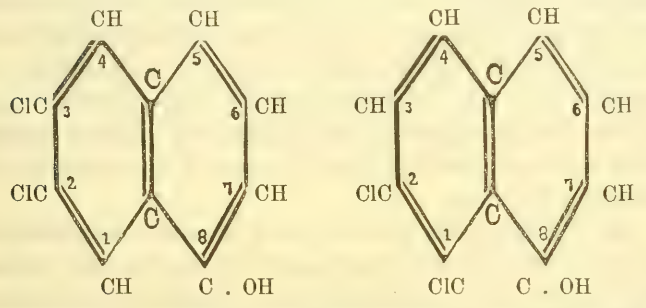
Berechnet:	Gefunden:
Cl=33,31%	33,45%

Die entsprechende Acetylverbindung, aus Chloroform und Ligroin umkrystallisirt, schmilzt bei 144—45°. Sie bildet ebenfalls grosse, gelbliche Prismen.

0,1864 g Substanz gaben bei der Verbrennung
CO_2=0,3810 g
H_2O=0,0578 g

Berechnet:	Gefunden:
C=56,48%	56,22%
H= 3,15%	3,45%

3. 2—3-Dichlor-8-Naphtol u. 1—2-Dichlor-8-Naphtol.



Aus der o-Dichlorphenylparaconsäure können nach der Theorie zwei Dichlor-α-Naphtole entstehen, welche entweder die eine oder die andere der oben angegebenen Constitutionen haben müssen. Leider liessen sich wegen Mangel an ausreichendem Material, welches nur mit grossen Schwierigkeiten zu beschaffen ist, keine weiteren Derivate dieser interessanten Verbindungen darstellen, aus denen mit Sicherheit die nun vorläufig noch offen bleibende Frage hätte entschieden werden können.

Es möge deshalb bis auf Weiteres genügen, die unterscheidenden Merkmale der beiden durch die Destillation der o-Dichlorphenylparaconsäure von mir erhaltenen Dichlor-α-Naphtole im Folgenden aufzuführen.

Der Schmelzpunct des in grösserer Menge erhaltenen Dichlor-α-Naphtols liegt bei 149—50°, während das andere schon bei 83—84° schmilzt.

Von grösster Wichtigkeit sind die ausserordentlich verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der beiden Naphtole und nur sie ermöglichten, durch fractionirte Krystallisation die beiden Isomeren verhältnissmässig leicht von einander zu trennen. Zu diesem Zwecke wurde das Naphtolgemenge mit einer grösseren Quantität Ligroin am Rückflusskühler ausgekocht, heiss filtrirt und der Rückstand in Chloroform gelöst; das aus letzterer Lösung krystallisirte Dichlor-α-Naphtol zeigte den Schmelzpunkt 149—50°, den es auch nach mehrfachem Umkrystallisiren nicht änderte.

Aus der erkalteten Ligroinlösung schied sich nach kurzer Zeit eine geringe Menge eines Naphtols aus, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform den Schmelzp. 149—50° hatte, also mit dem oben erwähnten identisch war. Aus den verschiedenen Mutterlaugen wurde das sehr leicht lösliche andere Dichlor-α-Naphtol vom Schmelzp. 83—84° verhältnissmässig rein erhalten; nach maligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol bewahrten die miscroscopisch-kleinen, weissen Krystallnadeln den Schmelzp. 83—84°.

Ein Versuch, die beiden neben einander entstandenen Dichlornaphtole durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf zu trennen, zeigte nur, dass dieselben gleichmässig flüchtig sind.

Characteristisch ist ferner die Verschiedenheit ihrer Farbenreactionen mit 1—4-Diazonaphtalinsulfosäure sowohl in alkalischer wie in saurer Lösung: Das Dichlornaphtol vom Schmelzp. 149—50° gibt in alkalischer Lösung eine hochrothe, schwach blaustichige Farbe, welche beim Ansäuern mit Salzsäure dunkel weingelb wird, während das andere eine dunkelviolette Färbung gibt, die beim Ansäuern pfirsichblüthroth wird.

ie Analyse ergab Folgendes:

a) 0,1912 g Dichlor-Naphtol vom Schmelzpunct 149—50° gaben 0,2596 g Silberchlorid.

Berechnet:	Gefunden:
Cl=33,31%	33,56%

b) 0,1392 g Dichlornaphtol vom Schmelzpunct 83—84° lieferten 0,1894 g Silberchlorid.

Berechnet:	Gefunden:
Cl=33,31 %	33,62 %

Ferner:

0,1060 g Substanz gaben 0,2212 g CO_2
0,0291 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C=56,36 %	56,92 %
H= 2,83 %	3,06 %

Die beiden Dichlornaphtole liefern zwei verschiedene Acetylverbindungen:

a. Das bei 149—50° schmelzende Dichlor-α-Naphtol gibt ein Acetylderivat, dessen Schmelzp. bei 102—3° liegt. Letzteres krystallisirt aus verdünntem Alcohol in grossen, weissen seideglänzenden Nadeln, deren Schmelzp. sich auch nach nochmaliger Umkrystallisation aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin nicht ändert. Aus letzterem Lösungsmittel wird es ebenfalls, wie die früher beschriebenen Isomeren in grossen, schönen compacten Prismen erhalten.

Bei der Verbrennung gaben 0,1302 g. Subst.
CO_2 = 0,2696
H_2O = 0,0420

Berechnet:	Gefunden:
C=56,48 %	56,49 %
H= 3,15 %	3,59 %

b. Die Acetylverbindung des bei 83—84° schmelzenden Dichlor-α-Naphtols krystallisirt aus verdünntem Alcohol in kleinen, weissen Krystallen vom Schmelzp. 71—72°.

Ferner wurde versucht, durch Oxydation der beiden eben beschriebenen Dichlor-α-Naphtole die entsprechenden Dichlorphtalsäuren zu erhalten, um deren etwaige Identität mit den bereits erhaltenen festzustellen (Annalen 238, 350). Es gelang jedoch nur die Darstellung einer einzigen disubstituirten Phtalsäure, welche mit keiner der bisher beschriebenen identisch ist.

0,5 g Dichlor-Naphtol vom Schmelzp. 149—50° wurden mit einem Gemisch von 3 ccm reiner destillirter Schwefel-

säure, 3 g $K_2Cr_2O_7$ und 15 ccm Wasser am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich nach einiger Zeit deutlich wahrnehmbarer Chinongeruch bemerklich machte. Nach sechsstündigem Kochen wurde der Kolbeninhalt mit Aether ausgeschüttelt und die auf diese Weise erhaltene ätherische Lösung mit Sodalösung behandelt, wobei sich das schwer lösliche Natronsalz der erhaltenen Dichlorphtalsäure ausschied. Der abgehobene Aether wurde noch einmal mit stark verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt. Es hinterblieb ein hellbrauner, amorpher Rückstand, der jedoch keine Naphtolreaction mehr gab. Da die Menge desselben nur sehr gering war, wurde er nicht weiter beachtet.

Die beiden alkalischen Lösungen wurden vereinigt, wobei sich das erst ausgeschiedene Natronsalz wieder löste, etwas eingedampft, um den Aether zu entfernen und filtrirt. Auf dem Filter hinterblieb eine unbedeutende Menge brauner, amorpher Substanz; beim Erkalten des mit Salzsäure angesäuerten Filtrats krystallisirte in microscopisch kleinen, weissen Nadeln die Dichlorphtalsäure heraus: Schmelzp. 189—90°; einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten, dann erkalten gelassen schmolz dieselbe nunmehr als Anhydrid bei 184—85°.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser und besitzt einen intensiv bitteren Geschmack.

Bei der Verbrennung ergaben

0,0540 g Substanz $CO_2 = 0,0743$ g
$H_2O = 0,0104$ g

Berechnet für $C_8H_4Cl_2O_4 + H_2O = 252,3$	Gef.
C = 37,82 %	37,58 %
H = 1,58 %	1,92 %

V. Dichlor-α-Naphtylamine.

1. 2—4 Dichlor-8-Naphtylamin.

Behufs Ueberführung des Dichlor-α-Naphtols in Dichlornaphtalin wurde dasselbe zuerst über Zinkstaub destillirt, wobei es jedoch sein Chlor verlor. Von dem Destillationsproduct, welches ganz das Aussehen, den Schmelzp.

79° und den Geruch des Naphtalins zeigte, wurde die Pikrinsäureverbindung dargestellt, deren Schmelzp. 149° identisch ist mit dem nichtsubstituirten Naphtalinpikrat.

Es musste deshalb ein anderes Verfahren eingeschlagen werden, welches gleichzeitig auch zur Darstellung der disubstituirten Amine führte (Annal. 247, 361 und 363).

Es handelte sich hierbei zunächst um die Gewinnung der Amine und ihre Ueberführung in Dichlornaphtaline mit Hülfe der Diazoverbindungen.

3 g 2—4 Dichlor-8-Naphtol wurden mit 15 ccm einer bei 0° gesättigten wässrigen Ammoniaklösung in einem eisernen Rohr erst 2 Stunden hindurch auf 150—200° und dann während sechs Stunden auf 300° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde mit Aether extrahirt, die aetherische Lösung filtrirt, über Chlorcalcium einige Stunden getrocknet und dann mit trockenem Salzsäuregas behandelt, wobei das salzsaure Dichlornaphtylamin in kleinen, etwas dunkelgefärbten Nadeln auskrystallisirte. Dasselbe wurde abfiltrirt und aus der aetherischen Mutterlauge durch Abdestilliren des Aethers eine geringe Menge nicht in Reaction getretenes Dichlor-α-Naphtol vom Schmelzp. 132° wiedergewonnen.

Das salzsaure Dichlornaphtylamin löst sich in wenig heisser concentrirter Salzsäure und fällt beim Erkalten wieder krystallinisch heraus; die weissen Krystalle schmelzen bei 204—5°.

Dasselbe gibt mit Amylnitrit in alkoholischer Lösung und Salzsäure eine gelbe Färbung *). — Es lässt sich in der Kälte in stark salzsaurer wässriger Lösung mit Natriumnitrit diazotiren. Die Diazoverbindung gibt mit Dichlor-α-Naphtol einen in Wasser unlöslichen rosarothen Farbstoff, der sich aber sehr leicht in Alcohol löst.

Eisenchlorid gibt nach einiger Zeit eine bläulich-graue Trübung. — Mit Platinchlorid liefert es in wässriger Lösung keine Krystalle; beim Verdampfen der Lösung tritt Zersetzung ein. In alkoholischer Lösung bilden sich jedoch Krystalle des Doppelsalzes. — Goldchlorid bewirkt in der

*) Reaction von Liebermann: Annalen 183, 265.

Wärme Abscheidung von blauen Flocken. Saures chromsaures Kali und Schwefelsäure oxydiren unter Dunkelfärbung. Eine Stickstoffbestimmung des salzsauren Dichlornaphtylamins ergab Folgendes:

0,2038 g Subst. lieferten bei 750 mm Barometerstand und 24,5° Temperatur 11,5 cbc freien Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N=5,66%	6,06%

Durch Wasser zersetzt sich dieses Salz unter Abspaltung von Salzsäure.

Zwei nach Carius ausgeführte Chlor-Bestimmungen machen es wahrscheinlich, dass das zu diesen Analysen verwandte, längere Zeit aufbewahrte Salz auch schon eine theilweise Zersetzung erfahren hatte:

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
Cl=42,82%	36,78	37,03%

Zersetzt man eine alkoholische Lösung von salzsaurem Dichlornaphtylamin durch Zusatz von viel Wasser und einigen Tropfen Ammoniak, so scheidet sich die freie Basis im ölförmigen Zustande ab; durch Umrühren der Lösung mit dem Glasstabe erhält man das 2—4-Dichlor-8-Naphtylamin in festem Zustande: microscopische Nadeln vom Schmelzpuncte 116—17°, welchen Schmelzpunct es nach einmaliger Umkrystallisation aus Benzol beibehielt.

Um zu erfahren, ob etwa bei der hohen Temperatur, in welcher die Bildung des Dichlornaphtylamins vor sich gegangen war, eine moleculare Umlagerung stattgefunden habe, bei der sich besonders die Stellung der beiden substituirenden Chloratome geändert haben könnte, wurde versucht, das 2—4-Dichlor-8-Naphtol aus diesem salzsauren Dichlornaphtylamin wiederzugewinnen. Nach manchen unvortheilhaften Versuchen, bei denen nur Spuren von Dichlor-α-Naphtol erhalten wurden, führte folgendes Verfahren zum Ziel, welches darauf beruht, nur vollständig gelöstes Naphtylamin zu diazotiren, da salpetrige Säure auf ungelöstes nicht oder nur sehr schwach einzuwirken schien.

1 g salzsaures 2—4-Dichlor-8-Naphtylamin wurde mit 500 cbc verdünnter Salzsäure ausgekocht, filtrirt und die

Lösung kalt diazotirt. Beim Zugeben der berechneten 1,7 ccm einer 20% Natriumnitritlösung trat sofort Gelbfärbung ein, indem die salpetrige Säure verschwand. Die gesammte Lösung der so erhaltenen Diazoverbindung wurde portionenweise in 500 ccm kochende verdünnte Schwefelsäure gegeben und am Rückflusskühler solange gekocht, bis keine Stickstoffentwicklung mehr wahrzunehmen war. Beim Erkalten schieden sich feine Krystallnadeln von etwas rothbrauner Färbung ab, welche abfiltrirt und in verdünnter Natronlauge gelöst wurden; beim Uebersättigen dieser Lösung mit Kohlensäure schied sich Dichlor-α-Naphtol vom Schmelzp. 128—30° ab; der letztere stieg nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff auf 132°, erwies sich also als identisch mit dem Schmelzp. des 2—4-Dichlor-8-Naphtols. Um gar keinen Zweifel an dieser Identität übrig zu lassen, wurde das Acetylderivat des wiedergewonnenen Dichlor-α-Naphtols dargestellt, welches erstere nach seiner Umkrystallisation aus Chloroform und Ligroin den Schmelzpunkt des schon früher beschriebenen 2—4-Dichlor-α-Naphtylacetates, nämlich 110° hatte. Eine Umlagerung der Chloratome hatte also nicht stattgefunden und somit war der Schluss auf die Constitution des aus dem 2—4-Dichlor-8-Naphtylamin später erhaltenen 2—4-Dichlornaphtalins gesichert.

2. *1—4-Dichlor-8-Naphtylamin.*

Durch analoge Behandlung des 1—4-Dichlor-8-Naphtols wurde die obige Base in kleinen seideglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 68—69° erhalten. Das salzsaure Salz, welches sich bei 230° zersetzt, ohne vorher zu schmelzen, gibt mit Amylnitrit und Salzsäure eine röthlich gelbe Färbung; in alkoholischer Lösung scheiden sich nach Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorid Krystalle des Doppelsalzes ab; mit Eisenchlorid erhält man nach einiger Zeit eine dunkelgrüne Färbung unter Abscheidung eines blauen, feinflockigen Niederschlags. — Das salzsaure 1—4-Dichlor-8-Naphtylamin löst sich leichter in verdünnter Salzsäure als das oben beschriebene Isomere.

0,1054 g 1—4-Dichlor-8-Naphtylamin gaben 0,1435 g AgCl, entsprechend 33,56% Cl, berechnet 33,45%.

VI. Dichlornaphtalin.

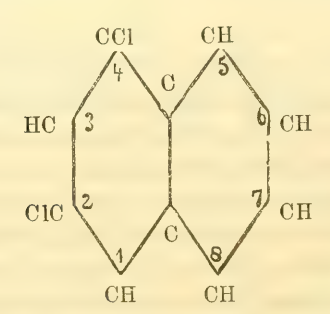
Die Ueberführung der von mir dargestellten Dichlor-α-Naphtole in die entsprechenden Dichlornaphtaline ist aus Mangel an Material bis jetzt nur in einem Falle gelungen und zwar bei dem 2—4-Dichlor-8-Naphtol.

3 g salzsaures 2—4-Dichlor-8-Naphtylamin wurden in Alcohol gelöst und nach Zusatz von concentrirter Salzsäure kalt diazotirt; die eine Hälfte dieser Lösung wurde durch Eintragen in heissen Alcohol, die andere durch Behandeln mit Zinnchlorür und Kupferchlorid (siehe Annalen 247, 333 und 337) in Dichlornaphtalin übergeführt, welches durch Destillation mit Wasserdampf in ziemlich reinem Zustande erhalten wurde. Der Schmelzpunkt der beiden so dargestellten Producte änderte sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol nur wenig, nämlich von 57 bis 58° stieg er auf 60 bis 61°, wo er constant blieb.

Das so erhaltene Dichlornaphtalin, dem wir seiner Entstehung gemäss diese Constitution zuschreiben müssen, krystallisirt in weissen Nädelchen.

0,2030 g Subst. gaben 0,2968 g Silberchlorid.

Berechnet:	Gefunden:
Cl=36,04%	36,15%



Es war vorauszusehen, dass sich dasselbe identisch erweisen würde mit einem von den zehn bereits dargestellten Dichlornaphtalinen, da nach unseren theoretischen Anschauungen nur 10 Dichlornaphtaline möglich sind. Merk-

würdigerweise gibt es nun zwei verschiedene Dichlornaphtaline von annähernd demselben Schmelzpunkte wie das von mir erhaltene, nämlich das von H. Erdmann mit Kirchhoff (Annalen 247, 379) synthetisch dargestellte 2—8-Dichlornaphtalin, dessen Schmelzpunkt sich allerdings nach sorgfältigem Umkrystallisiren etwas höher zeigt als früher angegeben, nämlich 63—64° statt 61,5°, und das von Cleve aus Dichlor-8-Naphtylamin (Berl. Ber. 20, 448) erhaltene 5—7-Dichlornaphtalin.

Um diese Frage der Entscheidung näher zu bringen, war es nöthig, einige unterscheidende Merkmale dieser beiden Isomeren sicher festzustellen.

Zu diesem Zwecke suchte ich zunächst, mir das oben erwähnte, von Cleve erhaltene 5—7-Dichlornaphtalin in grösserer Menge darzustellen. Da ich hierbei von dem Verfahren, welches Cleve eingeschlagen hatte, vielfach abgewichen bin, so führe ich hier die von mir befolgte Methode etwas ausführlicher an.

50 g Acetnaphtalid wurden in 150 ccm Eisessig in der Wärme gelöst und in die heisse Lösung circa 40 g Chlor eingeleitet. Die durch Verseifung des Reactionsproductes mit Kalilauge erhaltene Base, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol in grossen weissen Nadeln erhalten wurde (Schmelzpunkt 83—84°), wurde in heissem Alcohol gelöst; auf Zusatz von concentrirter Salzsäure fiel das salzsaure Salz nieder, sodass eine grössere Menge von Alcohol zugegeben werden musste, um dasselbe wieder zu lösen. Die heisse, salzsaure alcoholische Lösung wurde mit einem geringen Ueberschuss von Nitrit diazotirt. Die ersten Tropfen der Nitritlösung bewirkten eine intensivere, dunkelrothe Färbung, welche bei verhältnissmässig schnellem Zufliessen von Nitritlösung bald heller wurde. Dieser ganze Process verlief, indem die Lösung in gelindem Kochen erhalten wurde, unter lebhafter Stickstoffentwicklung.

Das auf diese Weise gebildete Dichlornaphtalin wurde, nachdem der grösste Theil des Alcohols abdestillirt war, mit Wasserdämpfen übergetrieben. — Der abdestillirte Alcohol. welcher eine nicht unbedeutende Menge des Di-

chlornaphtalins in Lösung enthielt, wurde mit viel Wasser verdünnt, worauf das Dichlornaphtalin allmählich auskrystallisirte. — Mit den Wasserdämpfen war aber auch etwas nicht in Reaction getretenes Dichlornaphtylamin übergegangen. Um letzteres abzuscheiden, wurde das gesammte Rohproduct in Aether gelöst und in diese Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet, worauf eine nicht unbedeutende Menge von salzsaurem Dichlornaphtylamin krystallinisch ausfiel, während das Dichlornaphtalin aus der aetherischen Lösung erhalten wurde. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig und Alcohol zeigte dasselbe den Schmelzp. 60,5—61,3°.

Da Cleve angegeben hatte, dass das 5—7-Dichlor-8-Naphtylamin kein Chlorhydrat bilde, so wurde das oben erhaltene Chlorhydrat analysirt: Schmelzp. 186—7°.

0,1224 g Subst. gaben 0,2140 g CO_2
0,0405 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C=48,3%	47,67%
H=3,23%	3,68%

Da eine Chlorbestimmung annähernd dasselbe Resultat gab, so ist die Bildung des Chlorhydrats ausser Zweifel gestellt, obwohl es sich bei längerem Aufbewahren, ähnlich wie das salzsaure 2—4-Dichlor-8-Naphtylamin unter Abspaltung von Salzsäure zu zersetzen scheint.

Bei der Nitrirung des oben erwähnten Dichlornaphtalins von annähernd demselben Schmelzpunkte wurden Nitroproducte erhalten, welche so sehr in ihrem Aussehen und Verhalten von einander abweichen, dass sie sichere Unterscheidungsmerkmale an die Hand geben. Obwohl die einschlägigen Untersuchungen, deren allseitige Durchführung sich Herr Dr. H. Erdmann vorbehalten hat, noch nicht zu Ende geführt sind, so hat sich doch die Identität des von mir synthetisch erhaltenen 2—4-Dichlornaphtalins mit dem von Cleve dargestellten Dichlornaphtalin als gesichert herausgestellt.

Ueber die Alcaloide der Wurzeln von Stylophoron diphyllum u. Chelidonium majus.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Papaveraceen-Alcaloide.

Von

Friedrich Selle
aus Czarnikau.

Die nachstehende Arbeit, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. Schmidt ausführte, verfolgt den Zweck, über die Darstellung, Eigenschaften und Beziehungen einiger Papaveraceen-Alcaloide, speciell der aus den Wurzeln von Stylophoron diphyllum und Chelidonium majus isolirten zu berichten.

Die Alcaloide aus der Wurzel von Stylophoron diphyllum.

Stylophoron diphyllum. Syn.[1]) Meconopsis diphylla seu Chelidonium diphyllum ist eine im nördlichen Amerika in schattigen Wäldern wachsende Pflanze aus der Familie der Papaveraceen. Von den in Europa einheimischen Gliedern dieser Familie ist sie am meisten mit Chelidonium verwandt. Genus Chelidonio affine, differt imprimis habitu et stigmate.[2])

Von den Alcaloiden dieser Papaveracee war bisher wenig bekannt. E. Schmidt isolirte aus der Wurzel ein Alcaloid, welches in seiner Krystallform und seinem Verhalten

1) Decandolle, Prodromus Systematis regni vegetabilis.
2) Bentham et Hooker, genera plantarum.

eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Chelidonin zeigte.[1]) Lloyd gewann ebenfalls aus der Wurzel ein Alcaloid, welches Eykmann analysirte. Letzterer kam aber zu keinem ihn befriedigenden Resultate, da einerseits die Menge des ihm zur Verfügung gestellten Alcaloids eine zu geringe war, und dann auch die analytischen Daten der freien Base mit denen des Pt-Salzes, speciell was den Pt-Gehalt anbetrifft, nicht übereinstimmten. Eykmann sprach aber seine Ansicht dahin aus, dass das Alcaloid Chelidonin von der Formel $C^{19}H^{19}NO^5$ sei. Diese Formel steht aber in Widerspruch mit den Resultaten, welche A. Henschke[2]) in seiner ausführlichen Arbeit über das Chelidonin erhielt. A. Henschke kam durch die Analysen des Platin- und Goldsalzes, des salzsauren, salpetersauren, schwefelsauren Salzes, sowie der reinen, bei 125° getrockneten Base zu dem Schluss, dass die Formel dieses Alcaloids $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$ sei.

Auch Verfasser analysirte das lufttrockne, sowie das bei 125° getrocknete Chelidonin. Es hatte Herr Professor Dr. E. Schmidt die Güte, notorisch reines, von ihm selbst crystallisirtes Chelidonin zur Verfügung zu stellen.

Die Analyse ergab folgende Daten:

I. 0,2411 lufttrockne Substanz gaben:
0,5694 CO^2 0,122 H_2O
= 64,40 % C. 5,62 % H.

II. 0,2544 lufttrockne Substanz gaben:
0,6017 CO^2 0,131 H^2O
= 64,50 % C. 5,72 % H.

III. 0,2717 Substanz verloren bei 100°
0,0096 H_2O = 3,53 % H_2O.
bis auf 125° erhitzt im Ganzen
0,0125 H_2O = 4,60 % H_2O.

IV. 0,3484 Substanz gaben nach der Methode von Will und Varrentrapp
0,0918 Pt = 0,013 N = 3,73 % N.

---

1) Mittheilungen aus dem Pharm. Chem. Institut der Universität Marburg.

2) Inaugural-Dissertation Erlangen.

Gefunden:

	I. II.		III.	IV.
C	64,40	64,50	—	—
H	5,62	5,72	—	—
N	—	—	—	3,73
H_2O	—	—	4,60	—

Berechnet:

$C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$.

C	64,70
H	5,66
N	3,77
O	25,87
H_2O	4,85.

Von der bei 125° getrockneten Substanz wurde nur eine Analyse ausgeführt:

0,2592 der bei 125° getrockneten Substanz gaben
0,6441 CO^2 = 67,77 % C.
0,128 H^2O = 5,4 % H.

Berechnet:

$C^{20}H^{19}NO^5$
C 67,98
H 5,38.

Die erhaltene Kohlensäure auf lufttrockne Substanz berechnet 64,65 % C.

Wie aus diesen Daten ersichtlich stimmen meine Analysen mit denen von A. Henschke überein.

Auch die s. Z. von Will[1]) ausgeführten Analysen dürften, was den C und H Gehalt anbetrifft, mit der Formel $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$ vereinbar sein.

Dieser Forscher führte drei Analysen des bei 100° getrockneten Alcaloids aus (bei welcher Temperatur es zum grössten Theil sein Krystallwasser verliert); er kam zu folgenden Resultaten:

I. 0,425 bei 100° getrockneten Alcaloids gaben
1,062 CO^2 und 0,215 H^2O.

1) Annal. d. Chem. u. Pharmac. 35. 114.

II. 0,2585 bei 100° getrockneten Alcaloids gaben
$0,643 CO^2$ und $0,1315 H^2O$.

III. 0,321 gaben
$0,793 CO^2$ und $0,162 H_2O$.

Nach den Aequivalentzahlen in Procenten:

	I.	II.	III.
C	69,07	68,76	68,30
H	5,62	5,65	5,69.

Die relativen Mengen der Kohlensäure und des Wassers nach dem heut üblichen Atomgewicht berechnet liefern die Zahlen

	I.	II.	III.
C	68,14	67,83	67,37
H	5,62	5,65	5,69.

Berechnet:
$C^{20}H^{19}NO^5$
C 67,98
H 5,38.

Auch der von Will bestimmte Pt-Gehalt des Pt-Doppelsalzes dürfte für die Formel $C^{20}H^{19}NO^5$ zutreffen, denn zwischen den von ihm gefundenen Procentzahlen des Pt-Gehalts[1]) 17,42 und 17,60 und der für die obige Formel berechneten 17,45 ist kein grosser Unterschied.

Es war nun interessant, zu erfahren, ob das in der Stylophoron-Wurzel enthaltene Alcaloid Chelidonin sei, oder ein an Kohlenstoff ärmeres. Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. Schmidt trat ich dieser Frage näher.

Da das Alcaloid der Stylophoron-Wurzel im Handel nicht vorkommt, musste dasselbe aus dem Rohmaterial dargestellt werden.

Darstellung.

Die getrocknete Wurzel, von der mir 5 Ko zu Gebote standen, hatte eine hornartige Beschaffenheit und war von brauner Farbe. Die zu einem gröblichen Pulver verarbeitete

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 35, 114.

Wurzel wurde wiederholt mit H_2SO_4 haltigem Wasser ausgekocht.

Die Auszüge bildeten eine stark schleimige Flüssigkeit, welche sich schwer von der Wurzel trennen liess, da weder durch Leinwand, Flanell oder Sacktuch etwas hindurchging. Durch ein grobmaschiges Sieb gegossen resultirte ein dicker Schleim, welcher auch nach längerem Stehen nicht absetzen wollte. Durch Versuch fand ich, dass ein Zusatz von Alkohol eine grosse Menge schleimartiger Substanzen abschied. Ich dampfte daher auf den vierten Theil des Volumens ein und versetzte so lange mit Alkohol, bis nach dem Absetzen eine klare Flüssigkeit resultirte.

Der durch Filtration von der Flüssigkeit getrennte Schleim wurde noch mit H_2SO_4 haltigem Alkohol ausgekocht, und das hierdurch erhaltene Filtrat dem ersten Filtrat beigegeben. Der Versuch, dem mit NH_3 alcalisch gemachten Rückstande durch verschiedene Lösungsmittel, wie Alcohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther etc. etwas zu entziehen, war ohne Erfolg. Von der klaren Flüssigkeit destillirte ich den Alcohol ab, wobei sich harzartige Massen ausschieden, und fällte nach Beseitigung letzterer mit Ammoniak.

Der hierdurch erzeugte Niederschlag wurde nach dem Trocknen in H_2SO_4 haltigem Alcohol gelöst, wobei ein zäher, harzartiger Bodensatz zurückblieb.

Aus der alcoholischen Flüssigkeit schieden sich nach dem Erkalten Krystalle ab, die sich jedoch als schwefelsaures Kalium erwiesen. Nach Zusatz von Wasser wurde der Alkohol abdestillirt. Die mit Wasser verdünnte Lösung der Rohalkaloide wurde dann abermals mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, und gut ausgewaschen.

Nachdem derselbe lufttrocken geworden, behandelte ich ihn wiederholt mit Aether, und erhielt so ein gelb gefärbtes Liquidum, in welchem sich nach einiger Zeit warzige Abscheidungen wahrnehmen liessen. Die ätherische Lösung zeigte ausserdem eine blaue Fluorescenz, was darauf schliessen liess dass vielleicht Chelerythrin oder Sanguinarin zugegen sei.

Die mit Aether extrahirten Rohalcaloide wurden jetzt in wenig H_2SO_4 haltigem Alkohol gelöst und mit dem

mehrfachen Volumen starker Salzsäure versetzt, wodurch eine bedeutende Abscheidung eines krystallinischen Körpers veranlasst wurde.

Derselbe hatte eine dunkelbraune Farbe und war ausserdem durch harzartige Massen verunreinigt. Die Flüssigkeit wurde durch ein Asbestfilter von den Krystallen getrennt und letztere auf einem Thonteller getrocknet. Die mit Wasser stark verdünnte Flüssigkeit wurde wieder mit Ammoniak gefällt, und der Niederschlag nach dem Auflösen in möglichst wenig H_2SO_4 haltigem Wasser mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure versetzt. Auch hierdurch wurde noch eine bedeutende Menge eines krystallinischen Körpers gefällt, doch war dieser von bedeutend hellerer Farbe, als der zuerst gewonnene. Die helleren Krystalle wurden in viel Wasser durch Kochen gelöst und das Filtrat in NH_3 haltiges Wasser gegossen, wodurch ein gelblich weisser Niederschlag gewonnen wurde. Ich vermied es, Ammoniak in das heisse Filtrat zu thun, da sich bei diesem Verfahren der Niederschlag zu blasigen, nach dem Erkalten fest werdenden Massen zusammen ballte und sich in Folge dessen schlecht auswaschen liess. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen in Chloroform haltigem Alkohol gelöst, die bräunlich gefärbte Flüssigkeit mit frisch ausgeglühter Thierkohle digerirt und nach dem Filtriren der Krystallisation überlassen.

Es schieden sich gelb gefärbte Krystalle aus, welche grosse Aehnlichkeit mit dem aus Chelidonium gewonnenen Chelidonin hatten. Es wurde jetzt versucht, die Verunreinigung dadurch zu entfernen, dass in die Essigsäure-haltige Auflösung der Krystalle nach dem Versetzen mit Bleiacetatlösung H^2S eingeleitet wurde. Das Filtrat von PbS-Niederschlage wurde wieder mit Ammoniak versetzt, und der Niederschlag nach dem Trocknen in Chloroform-haltigem Alkohol aufgelöst. Aber auch nach dieser Reinigungsmethode erhielt ich immer noch schwach gelb gefärbte Krystalle. Nur durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren resultirte schliesslich die Base in gewünschter Reinheit. Die zuerst durch Versetzen der H_2SO_4 haltigen Auflösung der Rohalkaloide mit HCl erhaltenen braunen Krystalle

wurden, nachdem sie in die freie Base übergeführt waren in Alkohol gelöst, und die Lösung mit HCl Gas gesättigt. Es wurde hierdurch eine fast weisse Krystallabscheidung erzielt.

Nach mehrmaliger Behandlung der alkoholischen Lösung der freien Base mit HCl Gas resultirte ein weisses HCl Salz.

Den Schmelzpunkt der freien Base fand ich nach dem Trocknen bei 100° bei 135°, ein Werth, den auch E. Schmidt und Eykmann für das Stylophorin benannte Alkaloid fanden.

Zur Charakterisirung anlysirte ich die freie Base, sowie das Platin-, Gold-, HCl- und HNO_3-Salz, und führte ausserdem noch Alkaloid-Reactionen aus. Gegen Alkaloid-Reagentien zeigte das Stylophorin folgendes Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Wismuthjodidjodkalium	=	weisse	Fällung
Quecksilberjodidjodkalium	=	„	„
Phosphormolybdänsäure	=	„	„
Gerbsäure	=	„	„
Jodjodkalium	=	gelbbraune	„
Kaliumkadmiumjodid	=	weisse	„
Phosphorwolframsäure	=	„	„
Pikrinsäure	=	gelbe	„
Platinchlorid	=	gelbweisse	„
Goldchlorid	=	orangerothe	„
Quecksilberchlorid	=	erst Trübung, dann flockiger Niederschlag	
Bleiessig	=	weisse Fällung	
Chromsaures Kalium	=	gelber Niederschlag	
Bromwasser	=	gelbe Fällung.	

Das Alkaloid in Substanz zeigte nachstehende Reactionen:

Concentrirte Schwefels.	=	gelb, braun, kirschroth, violett
Froehde's Reagens	=	dunkelgrün, blaugrün
Erdmann's Reagens	=	grün längere Zeit, vom Rande her gelb werdend

$H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$	=	grasgrün, blaugrün, schmutzig grün
Vanadinschwefelsäure	=	hellgrün, dunkelgrün, blaugrün, schmutzig grün
Concentr. Salpetersäure	=	gelb.

Die Farbenreactionen wurden hier, wie auch bei den später beschriebenen Alkaloiden, in der Weise ausgeführt, dass eine Spur des zu einem feinen Pulver verriebenen Alkaloids mit 2 Tropfen des betreffenden Reagens auf einem Uhrglase zusammengebracht wurden. Unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe wurden dann die Farbenerscheinungen resp. -veränderungen notirt. Wendet man ganze Krystalle an, oder unterlässt das Umrühren, so kommt man zu wesentlich anderen Resultaten. Obige Reactionen wurden mit dem Chelidonin sowie dem Stylophorin zu gleicher Zeit angestellt, und bei beiden Basen waren die Ergebnisse vollständig dieselben. Zu bemerken ist noch, dass ich entgegen der Angabe von A. Henschke[1]), Brom wirke auf Chelidonin nicht ein, gefunden habe, dass wenn man zu der in HCl oder $C^2H^4O^2$ bewirkten Lösung nach dem Erkalten Bromwasser giebt, ein schön gelber Niederschlag erhalten wird.

Es liefert also auch das Chelidonin wie viele andere Alkaloide mit Brom Substitutions- bezüglich Additionsprodukte.

Der ätherische Auszug der Rohalkaloide wurde auf dem Wasserbade vom Aether befreit. Die zurückbleibende, harzartige Masse, welche von hellen Partikelchen durchsetzt war, löste sich beim Digeriren mit einer geringen Menge HCl nur theilweis mit rother Farbe unter Zurücklassung eines bräunlichen Harzes. Aus dem Filtrat schieden sich nach dem Erkalten weissliche Krystalle ab, welche von der intensiv roth gefärbten Flüssigkeit getrennt wurden. Die Krystalle zusammen mit dem vom HCl nicht Gelösten wurden unter Zusatz von etwas Salzsäure durch Kochen in viel Wasser gelöst, und nach dem Versetzen mit Ammoniak die sich abscheidenden Flocken auf einem Filter gesammelt.

---

1) Inaugural-Dissert. Erlangen.

Nach dem Trocknen in Chloroform-haltigem Alkohol gelöst, schieden aus dieser Flüssigkeit Krystalle aus, welche nicht einheitlich waren. Es waren neben dem Stylophorin, erkennbar durch seinen Schmelzpunkt und die Krystallform, noch nadlige Krystalle vorhanden. Letztere wurden mechanisch von dem Stylophorin getrennt, und aus Essigäther umkrystallisirt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit schieden sich fast farblose, nadlige Krystalle aus, welche nach Entfernung der Mutterlauge gesammelt wurden. Da die Menge dieser Krystalle eine zu geringe war, um dieselben elementar-analytisch zu untersuchen, musste ich mich damit begnügen, das Verhalten gegen Alcaloid-Reagentien und einige Säuren zu bestimmen, sowie den Schmelzpunkt zu erfahren. Letzterer liegt bei 193—195° und tritt hierbei Zersetzung ein. In verdünnter Salzäure ist das Alkaloid selbst bei starkem Kochen nahezu unlöslich. Verdünnte Schwefelsäure löst es schwer, aus der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz in Nadeln aus. Das Verhalten gegen allgemeine Alcaloid-Reagentien musste daher in essigsaurer Lösung untersucht werden; dasselbe war, wie folgt:

1. Wismuthjodidjodkalium	=	rothgelbe Fällung
2. Gerbsäure	=	keine „
3. Phosphorwolframsäure	=	weisse „
Kaliumkadmiumjodid	=	„ „
Phosphormolybdänsäure	=	weissgelbe „
Quecksilberjodidjodkalium	=	weisse, käsige Fällung
Kaliumchromat	=	gelbe Fällung
Bromwasser	=	gelbe Trübung, dann gelbe, käsige Flocken.

Ein Gemisch der Auflösungen von Eisenchlorid und Ferricyankalium wurde nicht reducirt, nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit grün. Mit concentr. Schwefelsäure wurde das Alkaloid vorübergehend gelb, blassgrün, schwach violett, zuletzt braun.

Salpetersäure rief nur eine Gelbfärbung hervor, die sich nicht veränderte.

Froehde'sches Reagens: gelb, grün, blaugrün, Intensivblau, blaugrün lange Zeit.

Erdmann'sches Reagens: Gelb, prächtig grün, vom Rande her vorübergehend blau, dann schmutzig grün.

Vanadin-Schwefelsäure: grün, blaugrün, sehr schön blau lange Zeit, dunkel blaugrün.

Der durch Kaliumchromat in der Alcaloid-Lösung erzeugte Niederschlag zeigte nach dem Auswaschen gegen concentr. Schwefelsäure folgendes Verhalten:

Es wurde sofort eine schön grüne Färbung hervorgerufen, welche später in braun überging.

Die intensiv roth gefärbte Flüssigkeit, welche die in Salzsäure leicht löslichen Körper des ätherischen Auszuges der Rohalkaloide enthalten konnte, wurde mit Ammoniak versetzt.

Der entstandene Niederschlag bildete nach dem Auswaschen und Trocknen eine braun gefärbte Masse. Nach dem Zerreiben wurde dieselbe einer Extraction vermittelst Aether im Soxhlet'schen Apparat unterworfen; es löste sich nur ein Theil, die ätherische Flüssigkeit fluorescirte blau. Nach dem Einleiten von trocknem HCl Gas in dieselbe schieden sich rothe krystallinische Körper aus, die sich aber nach einiger Zeit als ölige, intensiv roth gefärbte Flüssigkeit absetzten. Diese wurde von dem gelb gefärbten Aether getrennt, und nach Zusatz von etwas Wasser mit Ammoniak versetzt. Der sich sofort absetzende, grau gefärbte Niederschlag erwies sich nach dem Auswaschen und Trocknen so gering, dass ich auch bei diesem Körper von einer elementar-analytischen Untersuchung abstehen musste. Es scheint jedenfalls ein Chelerythrin- oder Sanguinarinartiger Körper zu sein, wofür die Fluorescenz der ätherischen Lösung der freien Base, sowie die rothe Färbung der Salze dieses Alkaloids spricht. Das Vorkommen eines ähnlichen, vielleicht auch identischen Alkaloids scheint in allen den Papaveraceen bedingt zu sein, welche einen roth oder gelb gefärbten Milchsaft haben. Sanguinaria canadensis, Stylophorum diphyllum, Chelidonium majus, Glaucium luteum liefern ein mit Säuren rothe Salze bildendes Alkaloid, so dass die rothe Farbe des Milchsaftes dieser Pflanzen nicht einem Farbstoff, sondern vielleicht der Eigenthümlich-

keit gewisser Alkaloide, mit Säuren roth gefärbte Salze zu bilden, zuzuschreiben wäre.

In wieweit diese Körper identisch oder nahe verwandt sind, ist bis jetzt mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen, denn erstens ist die Menge dieser Alkaloide in den betreffenden Pflanzen eine sehr geringe, zweitens liegt die Hauptschwierigkeit, z. B. das Chelerythrin zu isoliren, darin, dass dasselbe trotz des von Naschold vorgeschlagenen Verfahrens für Sanguinarin, und wiederholten Umkrystallisirens des so gewonnenen HCl Salzes noch kein einheitliches Produkt liefert: denn das aus Wasser umkrystallisirte Salz zeigte dunkelroth und heller gefärbte Krystalle. Ob diese Verschiedenheit der Färbung auf die Bildung von Salzen verschiedenen Wassergehalts oder auf die Eigenthümlichkeit mit Säuren basische oder neutrale Verbindungen zu bilden, zurückzuführen ist, muss ich leider unbeantwortet lassen, denn die Menge des aus 30 Ko frischer Chelidonium-Wurzel von mir hergestellten Alkaloids war ebenfalls so gering, dass dieselbe sich keiner eingehenden Untersuchung unterziehen liess. Ich habe nur den Gold- und Platingehalt der betreffenden Doppelsalze bestimmen können, und kam zu folgenden Resultaten:

I. 0,1527 gr des Platin-Doppelsalzes verloren bei 100° 0,0205 H_2O = 13,42 % H_2O.

II. 0,1322 des bei 100° getrockneten Platin-Doppelsalzes gaben 0,0282 Pt = 21,33 % Pt = 18,46 % auf lufttrockne Substanz berechnet.

Schiel[1]) fand auf lufttrockne Substanz berechnet

I.	18,66
II.	21,66
III.	17,35

A. Henschke[2]) fand für das bei 100° getrocknete Platinsalz 18,5 % und 18,32 %.

Das Goldsalz gab folgende Resultate:

I. 0,1153 der lufttrocknen Substanz verloren 0,0072 H_2O = 6,24 % H_2O.

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharmac.

2) Inaugural-Dissertat. Erlangen.

II. 0,1081 der bei 100° getrockneten Substanz gaben
0,0356 Au = 32,93 % Au.

Das aus der Stylophoron-Wurzel gewonnene Chelerythrin-artige Alcaloid zeigte folgende Reactionen:

Concentrirte Schwefelsäure: wurde zuerst gelb gefärbt, dann grünlich, zuletzt rothbraun.

Concentrirte Salpetersäure rief zuerst eine blutrothe, dann gelbrothe Färbung hervor.

Froede'sches Reagens veranlasste zuerst eine intensiv mosgrüne, dann vom Rande her gelbe, schliesslich braune Farbenerscheinungen.

Vanadin-Schwefelsäure gab schmutzig grüne, dann blaugrüne, braune, vom Rande her rothgelbe Färbung.

Erdmann'sches Reagens färbte gelb, olivengrün, schliesslich braun. Gegen die allgemeinen Alcaloid-Reagentien war das Verhalten der in Salzsäure bewirkten Auflösung wie folgt:

Lösung 1 : 100

Quecksilberchlorid: rothgelbe Fällung
Phosphorwolframsäure: rothe „
Gerbsäure: rothgelbe Fällung, welche sich aber im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löste.
Kaliumkadmiumjodid: rothgelbe Fällung.
Eisenchlorid rief keine Fällung hervor.

Ein Gemisch von *Eisenchlorid-* und *Ferricyankalium*-Auflösung veranlasste sofort einen blauen Niederschlag, wurde also reducirt.

Wismuthjodidjodkalium: rothgelbe Fällung.
Quecksilberjodidjodkalium: „ „
Phosphormolybdänsäure; „ „
Chlorkalklösung rief keine Fällung hervor.
Bromwasser: rothgelbe Fällung.

Das auf die oben beschriebene Weise rein dargestellte Stylophorin lieferte bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

0,1735 der lufttrocknen Substanz verloren bei 125° bis zum constanten Gewicht getrocknet
0,0082 Wasser = 4,72 % Wasser.

Gefunden: 4,72 % H^2O — Berechnet für

H^2O = 4,85 % — $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$

I. 0,1842 der lufttrocknen Substanz gaben 0,4348 Kohlensäure und 0,859 Wasser = 64,37 % Kohlenstoff und 5,18 % Wasserstoff.

II. 0,4654 der lufttrocknen Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,119 Platin = 0,01687 Stickstoff = 3,62 % Stickstoff

Gefunden:

C	64,37
H	5,18
N	3,62

Berechet auf $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$

C =	64,70
H =	5,66
N =	3,77

III. 0,16,72 der bei 125° getrockneten gaben 0,4156 Kohlensäure und 0,838 Wasser = 67,79 % Kohlenstoff und 5,56 % Wasserstoff.

Berechnet auf $C^{20}H^{19}NO^5$:

C = 67,98 % — H = 5,38 %

Die gefundenen Werthe dürften mit den für die Formel $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$ berechneten Procentzahlen wohl vereinbar sein.

Stylophorin Goldchlorid.

$C^{20}H^{19}NO^5HCl\ AuCl^3$

Salzsaures Stylophorin wurde in heissem Wasser gelöst, mit wenigen Tropfen Salzsäure angesäuert, und mit Goldchloridauflösung im Ueberschuss versetzt. Es fiel ein orangeroth gefärbter, flockiger Niederschlag. Nach dem Auswaschen und Trocknen erwies sich derselbe löslich in Alkohol. Die gesammte Menge wurde daher in Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich dunkelrothe, zu

Büscheln vereinigte, nadelförmige Krystalle aus. Bei 100° getrocknet verloren dieselben kein Krystallwasser.

I. 0,2236 des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0635 Au = 28,39% Au.

II. 0,1706 Substanz gaben 0,1423 AgCl = 0,035 Cl = 20,51 Cl.

III. 0,2236 Substanz gaben nach dem Verbrennen 0,2844 CO_2 = 34,68% C. und 0,0629 H_2O = 3,12% H.

IV. 0,1831 Substanz gaben nach dem Verbrennen 0,2300 CO_2 = 34,28% C. und 0,0521 H_2O = 3,16% H.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	34,68	34,28	—	—
H	3,12	3,16	—	—
Cl	—	—	20,51	—
Au	—	—	—	28,39.

Berechnet:

$C^{20}H^{19}NO^{5}HCl \cdot AuCl^{3}$.

C	34,64
H	2,88
Cl	20,49
Au	28,39.

Stylophorin Platinchlorid.

$[C^{20}H^{19}NO^{5}HCl]^{2} PtCl^{4} + 2H^{2}O$.

Dieses Salz wurde analog dem Goldsalz durch Fällen der heissen Lösung des HCl-Salzes mit überschüssigem Platinchlorid bewirkt. Der entstandene Niederschlag war von gelblich weisser Farbe. Aus Alkohol war dieses Salz nicht crystallisirt zu erhalten.

I. 0,2361 des lufttrocknen Salzes verloren
0,0087 H_2O = 3,68% H_2O.

Berechnet für:
$[C^{20}H^{19}NO^{5}HCl]^{2}\ PtCl^{4} + 2H^{2}O\ \ H^{2}O = 3{,}10.$

II. 0,2274 des 100^{0} getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0394 Pt = 17,32 % Pt.

III. 0,1557 des bei 100^{0} getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale

0,2442 CO^{2} = 42,74 C und
0,0551 $H_{2}O$ = 3,93 % H.

Gefunden:

C	42,77 %
H	3,93 %
Pt	17,32 %.

Berechnet:
$(C^{20}H^{19}NO^{5}HCl)^{2}\ PtCl^{4}.$

C	43,03 %
H	3,60 %
Pt	17,45 %.

Salzsaures Stylophorin.

Dieses Salz wurde gewonnen durch Einleiten von HCl Gas in die alkoholische Auflösung der freien Base und Umkrystallisiren des Niederschlages aus heissem Wasser. Es bildet bei langsamer Abkühlung des Lösungsmittels feste, würflige Krystalle, welche in Wasser schwer löslich sind. Bei 100^{0} getrocknet verliert dasselbe kein Wasser.

I. 0,1863 Substanz gaben
0,0671 AgCl = 0,0170 HCl = 9,12 % HCl.

II. 0,3627 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale
0,8139 CO^{2} = 61,20 % C. und 0,1779 $H^{2}O$ = 5,44 % H.

Gefunden in Procenten:

C	61,20
H	5,44
HCl	9,12.

Es mag hier zur besseren Uebersicht eine Zusammenstellung des von Will [1]) Eykmann [2]), A. Henschke [3]) für das Chelidonin ermittelten Werthe, sowie der vom Verfasser für das Chelidonin und Stylophorin erzielten Resultate folgen:

Will	Eykmann	A. Henschke	Verfasser		Berechnet	Berechnet
			Lufttrockene Substanz.			
			Chelidon.	Stylophor.	$C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$	$C^{19}H^{19}NO^5 + H_2O$
	Im Mittel		Im Mittel			
C	C 63,36	—	64,45	64,37	C 64,70	C 63,84
H	H 5,68	—	5,18	5,18	H 5,66	H 5,32
N	N 4,09 [3,88; 3,91]	—	3,75	3,62	N 3,77	N 3,92
			Getrocknete Substanz.			
100 0		125 0	125 0	125 0	$C^{20}H^{19}NO^5$	$C^{19}H^{19}NO^5$
		Im Mittel:				
C 68,14; 67,83; 67,37		67,79	67,77	67,79	67,98	65.80
H 5,62; 5,65; 5,69		5,48	5,40	5,56	5,38	5,57
N 12?		3,85				4,10
H_2O 4,8		4,80	4,60			5,01
		Platin-Doppelsalz bei 100 0 $(C^{20}H^{19}NO^5HCl)^2 PtCl^4$.				
		Im Mittel:				
Pt 17,4, 17,6	17,48	17,48		17,32	17.45	17,81
C „	„	42.87		42,77	43,03	41,77
H „	„	4,04		3,93	3,60	3,66
N „	„	2,48			2,42	2,56
H_2O „	3,60	4,11		3,83	3,10	3,24

		Gold-Doppelsalz, crystallisirt. Verliert bei 100⁰ kein Wasser $C^{20}H^{19}NO^5HClAuCl^3$.				
		Im Mittel:				
C		34,40		34,48	34,64	33,49
H		3,01		3,14	2,88	2,93
Cl		20,35		20,51	20,49	20,86
Au		28,21		28,39	28,39	28,89
		Salzsaures Salz $C^{20}H^{19}NO^5HCl$.				
		Im Mittel:				
C		61,46		61,20	61,61	60,37
H		5,25		5,44	5,13	5,29
HCl		9,12		9,12	9,37	9,66
		Salpetersaures Salz $C^{21}H^{19}NO^5HNO^3$.				
		Im Mittel				
C		57,69		57,68	57,69	56,43
H		4,80		5,10	4,80	4,95

1) Annalen der Chemie und Pharmacie.

2) Tokio Daigaku.

3) Inaugural-Dissertation. (Erlangen.) In dieser Zeitschrift 1887, Bd. LX S. 103.

Berechnet für:
$C^{20}H^{19}NO^{5}HCl$.

C	61,61
H	5,13
HCl	9,37.

Salpetersaures Stylophorin.

Das Nitrat wurde dargestellt durch Auflösen des Alkaloids in heissem Alkohol und Versetzen der alkoholischen Lösung mit verdünnter Salpetersäure bis zur sauren Reaction. Die gewonnenen Krystalle verloren bei 100° getrocknet nichts an Gewicht. Eine Elementaranalyse ergab für C und H folgende Resultate:

0,1762 gr. gaben 0,3727 CO^2 und 0,081 H^2O = 57,68 % C. und 5,10 % H.

Berechnet für:
$C^{20}H^{19}NO^{5}HNO^{3}$.

C = 57,69 %
H = 4,80 %.

(Hierher gehört Tabelle Seite 285 u. 286.)

Wie hieraus erhellt, ist die Identität des Stylophorin mit dem Chelidonin nachgewiesen. Herr Prof. Dr. Luedecke, welcher die Güte hatte, die Krystalle des Stylophorin zu messen, theilt darüber Folgendes mit:

Das Stylophorin stimmt mit dem früher gemessenen Chelidonin in den Winkeln, in der Säulenform und der Zone p : c, also Säule zur Pyramide zur Basis vollkommen überein.

	Chelidonin gemessen:	Chelidonin berechnet:	Stylophorin gemessen:
$\bar{1}10 : \bar{1}\bar{1}1$	$= 31^0\ 34'$	$31^0\ 31{,}5'$	$31^0\ 31{,}5'$
$\bar{1}11 : 001$	$= 60^0\ 58'$	—	$60^0\ 21'$
„	„	„	$60^0\ 38'$
$001 : 1\bar{1}0$	$= 87^0\ 12'$	$87^0\ 30{,}5'$	$87^0\ 49'$

In 001 liegen die Auslöschungen der monosymmetrischen Symmetrie entsprechend, diagonal.

A. Henschke[1]) fand, dass das Chelidonin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung das gleiche Verhalten wie Morphin zeigt, indem dabei Kohlensäure, Oxalsäure, Methylamin und Ammoniak gebildet wird. Hierdurch veranlasst versuchte ich, ob das Chelidonin durch Behandeln mit Salzsäure vielleicht ein ähnliches Zersetzungsprodukt liefert, wie das Morphin. Zu diesem Zweck wurden einige Gramm krystallisirten Chelidonins mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre drei Stunden auf 150^0 erhitzt. Es scheint jedoch hierdurch eine nahezu vollständige Zerstörung veranlasst zu werden, denn der Inhalt der Röhre bestand aus einer schwarzen, kohligen Masse, der durch verschiedene Lösungsmittel nichts entzogen werden konnte, auch lieferte die Salzsäure nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Ammoniak nur noch einen geringen Niederschlag. Beim Erhitzen des Chelidonins mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100^0 wurde letzteres nicht ganz gelöst. Die Salzsäure hatte eine grüne Farbe angenommen, die aber nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser unter Bildung eines geringen, braunen Bodensatzes nach einiger Zeit verschwand. Das Volumen der nicht in Lösung gegangenen Krystalle hatte sich vergrössert, dieselben wurden in viel Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, durch Kochen gelöst, und die Lösung mit Ammoniak behandelt. Nach Auflösung des getrockneten Niederschlages in chloroformhaltigem Alkohol und Verdunsten der Flüssigkeit schieden sich nur Chelidonin-Krystalle aus, erkennbar durch Form und Schmelzpunkt. Unter letzteren Bedingungen scheint somit das

1) Inaugural-Dissertat. Erlangen.

Chelidonin durch Salzsäure nicht zersetzt zu werden. Wenn auch dieser Versuch nicht den erhofften Erfolg hatte, so scheinen doch die physiologischen Eigenschaften, welche Herr Prof. Dr. Hans Meyer festzustellen die Liebenswürdigkeit hatte, auf eine Verwandtschaft des Chelidonins mit dem Morphin hinzudeuten. Das Ergebniss der physiologischen Untersuchung war folgendes:

Chelidoninum sulfuricum in 5-proc. Lösung verwandt bewirkt in Dosen von einigen Centigrammen an Fröschen centrale Lähmung, die sich anfangs in schlaffen, schlecht coordinirten Bewegungen, schliesslich in völliger Unfähigkeit zu spontaner Bewegung äussert. Die Erregbarkeit der motorischen Muskeln bleibt dagegen intact. Die Reaction gegen chemische, später auch gegen taktile Reize nimmt erheblich ab, um schliesslich ganz zu schwinden.

In diesem Zustande liegen die Thiere vollkommen gelähmt und reactionslos da, nur die Thätigkeit des Herzens und der Respiration dauert einstweilen fort. Bei Säugethieren kommt es nach Application von 4—6 Centigram ebenfalls zu grosser Unsicherheit der Bewegungen, sowie zu einer Art Narkose: die Empfindlichkeit ist stark vermindert, Nadelstiche, Kniffe, Schnitte werden nicht beantwortet, auch lässt sich das vergiftete Thier ohne Widerstand in unnatürliche Lage bringen und verharrt in derselben längere Zeit; dabei scheint die Reflexfunction des Rückenmarks erhalten zu sein:

Stärkere taktile Reize rufen in gewohnter Weise Reflexbewegungen hervor. Der ganze Zustand gleicht in vieler Beziehung der Morphin-Narkose; auch die Herzthätigkeit scheint in ähnlicher Weise beeinflusst zu werden. Die Zahl der Pulse nimmt erheblich ab, besonders stark bei Fröschen und Kaninchen; bei Katzen in viel geringerem Grade. An Menschen konnten entscheidende Versuche noch nicht angestellt werden. Ausser den centralen Lähmungserscheinungen bewirkt das Chelidonin aber auch eine Lähmung der peripheren sensiblen Nervenapparate. Taucht man ein Bein eines Frosches in 5-procentige Chelidonin-Lösung, so wird dasselne vollkommen insensibel, während die motorische Erregbarkeit normal bleibt.

Werden einige Tropfen der Lösung in den Bindehautsack am Auge eines Kaninchens oder Meerschweinchens injicirt, so wird nach einigen Minuten die Cornea für Stiche, oberflächliche Schnitte und dergleichen unempfindlich. Auch beim Menschen tritt ohne vorangehende Reizung eine allerdings nur geringe Abstumpfung der Corneal-Empfindlichkeit ein. Vollständige Anästhesirung zum Zwecke schmerzfreier Operationen lässt sich jedoch mit Chelidonin nicht erzielen.

Schliesslich wurde noch das Verhalten der Base gegen Jodwasserstoff untersucht.

Nach der von Zeisel angegebenen Methode im Glycerin-Bade mit Jodwasserstoff erhitzt wurde kein Jodmethyl gebildet. Die vorgelegte alkoholische Silbernitratlösung wurde kaum merklich getrübt. Die Base enthält somit keine Methoxyl-Gruppe. Es würde dies Verhalten der Vermuthung von A. Henschke[1]) wiedersprechen, nach welcher das Chelidonin als ein Methoxyl-Chelerythrin aufzufassen wäre, obgleich sich zwar die Molecular-Formel des Chelidonins $C^{20}H^{19}NO^{5}$ durch einen Mehrgehalt einer CH^{3} und OH-Gruppe von der von Schiel[1]) für das Chelerythrin aufgestellten Formel $C^{19}H^{17}NO^{4}$ unterscheidet.

Die Alkaloide aus Chelidonium majus.

Von den Alkaloiden aus Chelidonium majus waren bisher nur zwei bekannt: das Chelidonin und das Chelerythrin. Es sind dies jedoch nicht die einzigen darin vorkommenden Basen.

E. Schmidt[2]) giebt bereits hierüber an, dass ihm von der Firma Merck-Darmstadt nicht weniger als drei neue Alkaloide, welche bei dem Fabrikbetriebe aus dieser Pflanze isolirt werden, zugegangen wären. Die Untersuchung der nur in relativ kleinen Mengen vorliegenden Basen sei aber noch zu keinem befriedigenden Abschluss gediehen, doch

---

1) Inaugural-Dissertat. Erlangen.

2) Mittheilungen aus dem pharm. chem. Institut der Universität Marburg.

sei von ihm durch den Schmelzpunkt, das Aeussere, die Löslichkeitsverhältnisse und manche andere Merkmale eine Verschiedenheit jener Basen von dem Chelidonin und Chelerythrin constatirt worden. Herr Prof. Dr. E. Schmidt hatte die grosse Güte mir grössere Mengen des ihm inzwischen durch das freundliche Entgegenkommmen des Herrn E. Merck-Darmstadt zur Verfügung gestellten Alkaloide zu weiteren Untersuchungen zu übergeben, wofür meinen verbindlichsten Dank an dieser Stelle auszusprechen ich nicht unterlassen will.

Da bei der bis jetzt üblichen Darstellungsweise der Chelidonium Basen nach Probst nur das Chelidonin und Chelerythrin isolirt werden konnte, war es von grossem Interesse, zu erfahren, auf welche Weise die 3 neuen Alkaloide gewonnen werden. Herr E. Merck theilt, so viel ihm darüber noch in Erinnerung, folgendes mit:

Das Gemenge der rohen Alkaloide (wie man es aus dem alkalisch gemachten Extract der Chelidonium-Wurzel durch Ausschütteln mit Aether erhält) wird in Alkohol gelöst, und die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, wodurch das Chelidonin, dessen salzsaures Salz in Weingeist sehr schwer löslich ist, grösstentheils abgeschieden wird. In der Lauge befinden sich die leichtlöslichen salzsauren Salze der übrigen Alkaloide. Diese werden wieder in die reinen Basen übergeführt, und letztere in Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt zuerst Alkaloid No. III, später das in viel geringerer Menge darin enthaltene Alkaloid No. V aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren werden diese bis zu einem gewissen Grade gereinigt. In der Weingeistlauge, welche beim Umkrystallisiren der Alkaloide III und V hinterbleibt, sind (natürlich neben geringen Mengen von Chelidonin und der Basen III und V) die Alkaloide II und IV enthalten. Die Trennung letzterer geschah, wenn auch in unvollkommener Weise durch fractionirte Ausschüttelung der Aether-Lösung derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Alkaloid No. IV ist eine schwache Base und vorzugsweise in den letzten Schüttel-Fraktionen enthalten. Durch Wiederholung dieser Operation und Beseitigung der mittleren Fractionen erhielt ich,

wenn auch unter ziemlichem Verlust der Körper No. IV. einigermassen rein.

Alkaloid No. II enthält jedoch von sämmtlichen anderen Basen geringe Mengen.

Was die Benennung der Alkaloide anbetrifft, so ist No. I Chelidonin, No. IV Chelerythrin während No. II, III, V die neuen Basen vorstellen.

Alkaloid III.

β Homochelidonin.

Es bestand dieses Alkaloid in der mir übermittelten Gestalt aus einem amorphen, gelblich weissen Pulver, welches sich als sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Essigäther, schwerer in Alkohol und Aether erwies. Die gesammte Menge des Alkaloids wurde behufs weiterer Reinigung zunächst in Essigäther gelöst; nach dem Filtriren und freiwilligen Verdunstenlassen der schwach gelb gefärbten Lösung schieden sich fast farblose Krystalle aus, welche abermals aus Essigäther umkrystallisirt sich in farblose, flache zu Gruppen vereinigte Nadeln von durchaus einheitlicher Natur überführen liessen. Aus der ersten Mutterlauge wurden noch weitere Krystallmengen gewonnen, doch waren diese nicht mehr einheitlich, sondern von einem Körper begleitet, welcher die Form warziger, halbkugelförmiger Gebilde zeigte, die gewöhnlich in der Mitte mit einer kleinen Vertiefung versehen waren. Durch fractionirte Krystallisation liessen sich diese Körper nicht trennen. Ich untersuchte daher die Löslichkeitsverhältnisse derselben und fand, dass das warzige Alkaloid ein in Salzsäure schwer lösliches krystallisirbares Salz gab, während das Alkaloid III von dieser Säure sehr leicht gelöst wurde und in Folge dessen in der Mutterlauge verblieb. Ich löste daher das Gemisch beider Basen in Salzsäure, und trennte das salzsaure Salz des warzigen Körpers, welches in krustenförmigen Abscheidungen den Boden des Gefässes überzog, durch Filtration und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure von der Mutterlauge. Nach dem Versetzen der Mutterlauge mit Ammoniak fiel mir auf, dass sich

nur ein verhältnissmässig geringer Niederschlag bildete. Ich löste daher eine Probe des reinen Alkaloid III in salzsäurehaltigem Wasser und setzte Ammoniak hinzu, bemerkte aber, dass zwar vorübergehend eine Trübung eintrat, jedoch kein Niederschlag sich bildete. Hiernach wird also das Alkaloid III aus seinen Lösungen durch Ammoniak nicht gefällt, und zwar ist dies besonders dann der Fall, wenn die Lösung des Alkaloids stark sauer ist, sich infolge dessen beim Uebersättigen mit Ammoniak verhältnissmässig grosse Mengen von Ammoniak-Salzen bilden, welche die Fällung durch Ammoniak zu verhindern scheinen. Eine Probe des warzigen Alkaloids in derselben Weise behandelt, gab einen bedeutenden Niederschlag. Es ist hierdurch ein zweiter Weg gefunden, um diese beiden Alkaloide von einander zu trennen. Da in der ammoniakalischen Mutterlauge noch verhältnissmässig grosse Mengen des Alkaloid III vorhanden sein mussten, so schüttelte ich, um dies zu gewinnen einen Theil dieser ammoniakalischen Flüssigkeit in einem Scheidetrichter mit Aether aus; es hatte der Aether in der That einen Körper aufgenommen, denn in der über der ammoniakalischen Flüssigkeit stehenden Aether-Schicht bildeten sich feine nadelförmige Krystalle. Es machte sich hierbei der Uebelstand bemerkbar, dass sich die Krystalle schlecht von dem Gemisch der Flüssigkeiten trennen liessen; ich zog es daher vor, die gesammte übrige Menge der ammoniakalischen Flüssigkeit im Scheidetrichter mit Chloroform auszuschütteln. Das von der wässrigen Flüssigkeit getrennte Chloroform wurde nach dem Abdestilliren zu abermaliger Ausschüttelung benutzt. Die Destillations-Rückstände bestanden aus einer harzartigen, gelben Masse, welche in Essigäther gelöst, jedoch schwach gelb gefärbte Krystalle des Alkaloid III lieferten, die durch wiederholte Umkrystallisation aus Essigäther leicht gereinigt werden konnten. Das salzsaure Salz des warzigen Körpers zerlegte ich nach dem Auflösen in viel heissem Wasser durch Ammoniak. Den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag versuchte ich aus chloroformhaltigem Alkohol umzukrystallisiren; aber auch aus diesem Lösungsmittel schied sich das Alkaloid nur in halbkugel-

förmigen Warzen aus. In derartig gereinigtem Zustande löst es sich auch schwer in Essigäther, während es im Verein mit Alkaloid III von demselben verhältnissmässig leicht gelöst wurde. Ich werde später auf dieses Alkaloid zurückkommen.

Das auf oben beschriebene Weise rein dargestellte Alkaloid III stellte ein völlig weisses, grob krystallinisches Pulver dar, welches scharf bei 155° schmolz. Gegen Alkaloidreagentien zeigte es folgendes Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Quecksilberchlorid	=	weisse	Fällung
Phospho-Wolframsäure	=	„	„
Gerbsäure	=	keine	„
Kaliumkadmiumjodid	=	weisse	„
Bismutjodidjodkalium	=	rothgelbe	„
Quecksilberjodidjodkalium	=	gelblichweisse	„
Phospho-Molybdänsäure	=	„	„
Bromwasser	=	gelbe	„

Das Alkaloid in Substanz zeigte folgende Reactionen:

Concentr. Schwefelsäure	=	färbt sich sofort schön violett.
Froehde's Reagens	=	ruft vorübergehend gelbe, violette grüne Färbung hervor, sodann wird die Flüssigkeit schön blau, vom Rande her die ganze Masse durchziehend; diese Farbe ist sehr beständig. Dann blaugrün, allmählig intensiv moosgrün; letztere Färbung auch sehr beständig.
Erdmann's Reagens	=	färbt gelblich, rasch in schön violett übergehend; auch diese Farbe ist sehr beständig. Dann blauviolett, schliesslich schmutzig violett.
Concentr. Salpetersäure	=	färbt gelb.
Vanidin-Schwefelsäure	=	ruft gelbe vorübergehend violett, schmutziggrün, blau-violette Färbung hervor; doch folgen diese Veränderungen

	sehr schnell, um einer intensiv blauen Färbung Platz zu machen, die sehr lange Zeit andauert, später aber in blaugrün und reingrün übergeht.
Eisenchlorid	= wird nicht gefärbt.

Ein Gemisch von Eisenchlorid und Ferricyankalium wird nach längerer Zeit grün gefärbt.

Das Alkaloid ist leicht löslich in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure.

Bei 100° getrocknet verliert es kein Wasser.

Die Analyse der freien Base gab folgende Resultate:

I. 0,1853 lufttrockne Substanz gaben
0,4651 CO^2 = 68,45 % C. und 0,0951 H_2O = 5,7 % H.

II. 0,1887 lufttrockne Substanz gaben
0,4729 Kohlensäure = 68,34 % Kohlenstoff
und 0,1037 Wasser = 6,10 % Wasserstoff.

III. 0,1629 Substanz gaben
0,4083 Kohlensäure = 68,35 % Kohlenstoff
und 0,0883 Wasser = 6,02 % Wasserstoff.

IV. 0,1587 der lufttrocknen Substanz lieferten nach der Methode von Kjeldahl 0,00616 Stickstoff
[4,4 ccm $\frac{1}{10}$ HCl; Indictor Rosolsäure] = 3,88 % Stickstoff.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	68,45	68,34	68,35	—
H	5,70	6,10	6,02	—
N	—	—	—	3,88
O	21,80	—	—	—

Berechnet:

$C^{21}H^{21}NO^5$.

C	68,66
H	5,72
N	3,81
O	21,79.

β Homochelidonin Platinchlorid.

Beim Versetzen der Auflösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser mit Platinchlorid im Ueberschuss wird ein weissgelber Niederschlag erhalten. Nach dem Auswaschen mit stark verdünnter Platinchloridlösung und Absaugen der überschüssigen Flüssigkeit stellte dieses Salz nach dem Trocknen ein hellgelbes Pulver dar; dasselbe enthält Krystallwasser und zeigte folgende Zusammensetzung:

I. 0,2164 verloren bei 100° 0,0120 Wasser = 5,54% Wasser.

II. 0,1443 verloren bei 100° 0,0076 Wasser = 5,26% Wasser.

III. 0,1564 verloren bei 100° 0,0088 Wasser = 5,32% Wasser.

Gefunden:

I.	II.	III.
5,54	5,26	5,52.

Berechnet für:

$(C^{21}H^{21}NO^{5}HCl)^{2}PtCl^{4} + H^{2}O = 1,54$
„ „ „ $+ 2H^{2}O = 3,05$
„ „ „ $+ 3H^{2}O = 4,50$
„ „ „ $+ 4H^{2}O = 5,83.$

Ich glaube den gefundenen Wassergehalt mit der Formel $(C^{21}H^{21}NO^{5}HCl)^{2}PtCl^{4} + 3H^{2}O$ vereinbaren zu dürfen, da kein krystallisirtes Salz vorliegt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

I. 0,2044 der bei 100° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen bis zum constanten Gewicht:
0,0351 Pt = 17,17% Pt.

II. 0,1566 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0270 Pt = 17,24% Pt.

III. 0,2164 der bei 100° getrockneten Substanz gaben: 0,0775 $H^{2}O$ = 3,97% H und 0,3467 CO^{2} = 43,69% C.

IV. 0,1367 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,2198 CO^{2} = 43,85% C. und 0,0490 $H^{2}O$ = 0,0504 $H^{2}O$ = 4,09% H.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	—	—	43,69	43,85
H	—	—	3,97	4,09
Pt	17,17	17,24	—	—

Berechnet:

$(C^{21}H^{21}NO^{5}HCl)^{2}PtCl^{4}$

C 44,07

H 3,84

Pt 17,00 (Pt 194,5) 17,21 (Pt 197,4).

Salzsaures β Homochelidonin.

Wie schon bemerkt, ist das Alkaloid in Säuren sehr leicht löslich.

In Salzsäure-haltigem Wasser gelöst und stark eingedampft schieden sich im Exsiccator käsige, weisse Massen aus, dieselben wurden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit etwas Aether nachgewaschen.

Das lufttrockne Salz verlor bei 100° Wasser:

I. 0,2384 Substanz verlor 0,0104 Wasser = 4,36 %.

II. 0,2280 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0795 AgCl = 0,02022 HCl = 8,86 % HCl. Auf lufttrockne Substanz berechnet 8,48 % HCl.

III. 0,1426 des lufttrocknen Salzes mit $^{1}/_{10}$ Normal-Silberlösung und chromsaurem Kali als Indicator titrirt gebrauchen 3,4 ccm $^{1}/_{10}$ Normal-Silberlösung =
0,1241 HCl = 8,70,

IV. Das hierdurch gewonnene Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt gab 0,0482 Ag . Cl = 0,0122 HCl = 8,53 % H . Cl.

Das Salz kann auch gewonnen werden durch Ueberschichten der alkoholischen Lösung desselben mit Aether; es scheidet sich dasselbe in sehr zarten Nadeln ab.

V. 0,3405 des auf diese Weise gewonnenen lufttrocknen Salzes gebrauchten 8 ccm $^{1}/_{10}$ Normal-Silberlösung (chromsaures Kali als Indicator) = 8,57 % HCl.

VI. 0,2318 des lufttrocknen Salzes gebrauchten 5,45 ccm $^{1}/_{10}$ Normal-Silberlösung = 8,58 % HCl.

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
H^2O . 4,36	—	—	—	—	—
HCl	8,48	8,70	8,53	8,57	8,58.

Berechnet:

$C^{21}H^{21}NO^5HCl + H^2O$.

$H^2O = 4,27$

$HCl = 8,65$.

Gefunden: auf bei 100° getrocknete Substanz berechnet:

	II.	Berechnet:
HCl	8,86	$C^{21}H^{21}NO^5HCl = 9,04\%$ HCl.

Methoxyl-Bestimmung.

Um zu erfahren, ob dieses Alkaloid als ein Methyl-Aether aufzufassen sein dürfte, wurden 0,2118 Substanz nach der von Zeisel[1]) beschriebenen Methode mit starkem Jodwasserstoff erhitzt, um so eine eventuelle Abspaltung von Jodmethyl zu bewirken. Schon eine viertel Stunde von Beginn des Siedens des Jodwasserstoffes an gerechnet begann sich die alkoholische Silbernitratlösung in der ersten der beiden vorgelegten Drechsel'schen Waschflaschen stark zu trüben, und wurde im weiteren Verlauf der Bestimmung eine ziemlich beträchtliche Menge eines weissen, krystallisirten Körpers (der Doppelverbindung des Jodsilbers mit dem salpetersauren Silber) in beiden Vorlagen erzeugt. Nach der von Zeisel beschriebenen Methode wurde das Jodsilber abgeschieden und zur Wägung gebracht.

Es lieferten 0,2118 der angewandten Substanz 0,2697 Jodsilber; auf Methoxyl in Procenten berechnet 16,76% Methoxyl:

Berechnet auf

$C^{19}H^{15}(O.CH^3)^2NO^3$.

0,2118 Substanz mussten 0,2712 Jodsilber liefern; auf Meth-

1) Monatsberichte für Chemie 1885. S. 989.

oxyl in Procenten berechnet 16,86 % Methoxyl. Es dürfte also dieses Alkaloid als ein Dimethyläther der Verbindung $C^{19}H^{17}NO^{5}$ anzusprechen sein.

β Homochelodonin Goldchlorid.

Dieses Salz ist nicht krystallisirt zu erhalten. Beim Versetzen der wässrigen Salzsäure-haltigen Auflösung desselben, mit Goldchlorid im Ueberschuss wurde es als rothgelbes Pulver erhalten. Es löst sich zwar in heissem Alkohol, scheidet sich aber hieraus nur in dunkelroth gefärbten Krusten ab. Bei 100° getrocknet verliert es nur Spuren Wasser, ungefähr 0,5—0,7 %.

I. 0,5917 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1462 Gold = 27,75 % Au.

II. 0,2394 der bei 100° getrockneten Substanz gaben:
0,3156 Kohlensäure = 35,95 % C. und
0,0751 Wasser = 3,48 % H.

Gefunden:

C	35,95
H	3,48
Au	27,75.

Berechnet für:
$C^{21}H^{21}NO^{5}HClAuCl^{3}$.

C	35,65
H	3,1
Au	27,83.

Seiner elementaren Zusammensetzung nach, ist dieses Alkaloid ein Isomeres des von O. Hesse [1]) dargestellten und untersuchten Papaveramins. Herr O. Hesse hatte die grosse Freundlichkeit eine geringe Menge dieses Körpers, welche ihm von seinen Untersuchungen übrig geblieben, Herrn Prof. Dr. E. Schmidt zu überlassen, welcher mir dieselbe zur Verfügung stellte. Nach den Reactionen, dem Schmelzpunkt, der Krystallisationsfähigkeit seiner Salze ist das Al-

1) Wörterbuch der Chem. IV. 1199. Untersuchung noch nicht publicirt.

kaloid III nich identisch mit dem Papaveramin; ein anderes, dem Alkaloid III vielleicht nahe stehendes Alkaloid könnte das Pseudo-Papaverin $C^{21}H^{21}NO^{4}$ sein, welches sich durch den Mindergehalt von 1 Sauerstoff von dem ersten unterscheidet, jedoch fehlt hierüber jeder Anhalt. Auch mit dem Papaverin $C^{20}H^{21}NO^{4}$ dürfte es insofern nicht verwandt sein, als dieses Alkaloid 4 Methoxyl-Gruppen aufzuweisen hat, während in dem oben beschriebenen Alkaloid deren nur zwei vorhanden sind; andernfalls würde es sich von dem Papaverin durch einen Mehrgehalt einer CO-Gruppe unterscheiden.

Das Chelidonin ist schliesslich um eine CH^{2}-Gruppe ärmer, enthält jedoch kein Methoxyl, während dem Alkaloid III zwei Methoxyl-Gruppen zukommen.

Auch die physiologischen Eigenschaften dieses Alkaloids hatte Herr Prof. Dr. Hans Meyer die Güte zu untersuchen, und theilt darüber mit:

Das Alkaloid III, theils als salzsaures, theils als schwefelsaures Salz verwandt, ruft mit unwesentlichen Abweichungen die nämlichen Erscheinungen wie das Chelidonin hervor: Hirnnarkose, Pulsverlangsamung, Lähmung der sensiblen peripheren Endapparate.

Alkaloid II α-Homochelidonin.

Die als Alkaloid II bezeichnete Substanz bestand aus einer dunkelbraunen, harten harzigen Masse, welche beim Erwärmen weich wurde, und dann einen nicht unangenehmen, aromatischen Geruch zeigte. Es standen mir hiervon vorerst nur 10 g zu Gebote, und versuchte ich, da die Substanz durchaus nicht den Eindruck einer reinen Base machte, dieselbe zunächst zu reinigen. Als Lösungsmittel wandte ich Salzsäure-haltigen verdünnten Alkohol an. Nach wiederholtem Extrahieren mit dieser Flüssigkeit bei Wasserbadtemperatur blieb eine gelbweisse, krystallinische Masse zurück, welche auf einem Filter gesammelt wurde; die Lösung, welche von dunkelrothbrauner Farbe war, dämpfte ich zur Vertreibung des Alkohols ein, filtrirte dieselbe, da sich harzartige Massen ausgeschieden hatten, und

versetzte sie mit Ammoniak. Es wurde hierdurch ein grau gefärbter Niederschlag A erzeugt; das ammoniacalische Filtrat war von braungelber Farbe. Letzteres wurde behufs Isolirung von etwa noch gelösten Alkaloiden mit Chloroform ausgeschüttelt, das von der Flüssigkeit getrennte Chloroform im Wasserbade der Destillation unterworfen. Die hierbei zurückbleibende bräunliche harzartige Masse wurde durch Essigäther in Lösung gebracht und hierdurch noch eine beträchtliche Menge des Alkaloid III erhalten. Der oben erhaltene Niederschlag A wurde nach wiederholtem Auswaschen zur Trockne gebracht.

Ein geeignetes Lösungsmittel hierfür schien Aether zu sein, durch welchen eine gelbe Lösung erhalten wurde, in welcher dunkelbraune, leichte Flocken schwammen. Um mich zu überzeugen, ob noch vielleicht Chelidonin in dem Niederschlag enthalten sei, löste ich vorerst die gesammte Menge desselben in Chloroform-haltigen Alkohol, da sich aus diesem Lösungsmittel das Chelidonin in seiner charakterischen Form besonders gut ausscheidet. Es resultirte hierbei jedoch nur eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus der sich nach dem Verdunsten ein weicher, harzartiger Bodensatz, zugleich mit einem compacten Körper abschied.

Eine Krystallform zu erkennen war jedoch unmöglich. Nach Verdunstung des Alcohols versuchte ich jetzt eine Lösung in Aether; es ergab sich aber, dass die so erhaltene Masse in Aether sehr wenig löslich war, während die durch Ammoniak gefällte (voluminöse) Base durch denselben sehr leicht in Lösung ging. Der Aether wurde deshalb abdestillirt, der Destillationsrückstand in Salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol gelöst, der Aklohol verdampft und nach dem Filtriren die Base durch Ammoniak von Neuem gefällt. Der gut ausgewaschene, getrocknete Niederschlag wurde sodann in viel Aether gelöst und die gelbe Lösung von den darin befindlichen braunen Flocken durch Filtration getrennt. Die so erhaltene Flüssigkeit zeigte im auffallenden Lichte blaue Fluorescenz, was auf die Anwesenheit von Chelerythrin schliessen liess. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung schieden sich zwar nur wenige, aber ziemlich grosse, harte Krystalle von gelber

Farbe ab; dieselben wurden von der Flüssigkeit getrennt, und letztere weiter dem Verdunsten überlassen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 182°, also bedeutend höher als beim Chelidonin und dem Alkaloid III. Aus der Mutterlauge schieden sich weiter keine Krystalle aus; der Rest der Flüssigkeit trocknete zu einer braunen, harzigen Masse ein. Der in Salzsäurehaltigem Alkohol nicht lösliche Theil des Alkaloids wurde in viel kochendem, etwas salzsäurehaltigem Wasser gelöst, und diese Flüssigkeit in eine gleiche Menge Ammoniak-haltigen Wassers hineinfiltrirt. Es wurde ein verhältnissmässig weisser Niederschlag erhalten, der nach einigem Stehen krystallinisch zu werden schien. Der gesammelte, gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde in chloroformhaltigem Alkohol gelöst; es schieden sich hierin nur Krystalle ab, welche unzweifelhaft Chelidonin waren.

Das Rohalkaloid enthielt hiernach neben grossen Mengen von Harz, Farbstoff und Flüssigkeit, grössere Mengen Chelidonin etwas Chelerythrin und vielleicht 6 Procent Alkaloid II.

Da mir inzwischen eine grössere Menge des Rohalkaloids zugegangen, versuchte ich dasselbe nach den bei obigem Versuch gesammelten Erfahrungen zu reinigen. Eine geringe Menge der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure gekocht gab nämlich eine ziemlich klare Lösung auf der eine weiche harzartige Masse schwamm. Ich brachte daher die gesammte Menge des Rohalkaloids durch wiederholtes Erwärmen mit Schwefelsäure-haltigem Wasser im Dampfbade in Lösung, wobei schliesslich eine, nach dem Erkalten poröse, graue Masse zurückblieb. Die vereinigten zuvor filtrirten Flüssigkeiten wurden jetzt mit Ammoniak versetzt, und der entstandene, voluminöse, schmutzig gefärbte Niederschlag von der braunen alkalischen Flüssigkeit abfiltrirt. Letztere wurde behufs Gewinnung weiterer Alkaloidmengen mit Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt, das Chloroform nach der Trennung von der wässrigen Flüssigkeit abdestillirt, und die zurückbleibende, harzartige Masse in Essigäther gelöst. Aus dieser Lösung wurden ebenfalls nicht unbedeutende Mengen des Alka-

loid III erhalten. Den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag digerirte ich mit salzsäurehaltigem Alkohol; es löste sich bis auf eine weissgraue, pulverige Substanz alles auf. Nach dem Erkalten schied sich noch ein anscheinend krystallinisches Pulver aus. Das von Salzsäure haltigem Alkohol nicht Gelöste wurde, wie oben beschrieben behandelt und wurde auch hieraus eine ziemlich grosse Menge Chelidonin erhalten. Die Salzsäure haltige alkoholische Flüssigkeit wurde von dem Alkohol befreit, mit Ammoniak versetzt, und der Niederschlag von der ammonikalischen Flüssigkeit getrennt; letztere wurde ebenfalls mit Chloroform ausgeschüttelt, und wurden hieraus in der üblichen Weise noch weitere Mengen des Alkaloid III gewonnen. Aus Schwefelsäure haltigem Wasser scheint also das Alkaloid III durch Ammoniak nur theilweise gefällt zu werden, und wurde dieses Verhalten durch einen kleinen Versuch mit dem reinen Alkaloid bestätigt. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen vermittelst des Soxhletschen Apparates einige Tage mit Aether extrahirt; es erwies sich aber, dass auch nach längerem Extrahiren ein nicht unbedeutender Theil ungelöst zurückblieb, indem dieser Rückstand ein körniges Gefüge angenommen hatte. Aus dem im Extractionskolben befindlichen Aether hatte sich bereits in der Wärme eine feste, zusammenhängende Substanz abgeschieden, und ist dies Verhalten auf die leichte Löslichkeit der amorphen Base in Aether, aber baldige Abscheidung derselben aus dieser Lösung zurückzuführen. Die Extraction mit Aether wurde daher unterbrochen. Aus der von dem abgeschiedenen Körper getrennten Lösung wurden nach dem freiwilligen Verdunsten nur noch Spuren eines festen Körpers erhalten; die gesammte Lösung trocknete schliesslich zu einem syrupartigen, braun gefärbten Liquidum ein. Für die von dem Aether getrennte feste Masse wurde als geeignetes Lösungsmittel Essigäther ermittelt; die hierdurch erhaltene Lösung lieferte nach dem freiwilligen Verdunsten grosse, derbe Krystalle, während sich gleichzeitig ein braunes Harz abschied. Auch der im Soxhlet'schen Apparat verbliebene Rückstand ergab in Essigäther gelöst neben viel Harz auch Krystalle von derselben Form.

Die vereinigten Krystalle wurden mit etwas Aether digerirt, um das Harz zu beseitigen, und sodann die in Essigäther bewirkte Lösung derselben mit frisch ausgeglühter Thierkohle einige Zeit digerirt. Der freiwilligen Verdunstung unterworfen, lieferte die filtrirte Lösung vollständig farblose, sehr gut ausgebildete, grosse Krystalle.

Auch aus der von den Krystallen getrennten Mutterlauge wurden ebenfalls gut ausgebildete, jedoch schwach gelb gefärbte Krystalle erhalten, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Das so gereinigte Alkaloid ist sehr leicht löslich in Chloroform, weniger leicht wird es von Essigäther und Alcohol, sehr schwer von Aether aufgenommen; von Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure wird die Base ohne Schwierigkeit gelöst. Der Schmelzpunkt wurde bei 182° gefunden. Gegen allgemeine Alkaloid-Reagentien ergab sich folgendes Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Quecksilberchlorid	=	weisse Fällung
Phosphowolframsäure	=	„ „
Gerbsäure	=	weisse Fällung im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich
Kaliumkadmiumjodid	=	weisse Fällung
Bismuthjodidjodkalium	=	rothgelbe Fällung
Quecksilberjodidjodkalium	=	gelblich-weisse Fällung
Phosphomolybdänsäure	=	gelbweisse Fällung
Bromwasser	=	gelbe Fällung

Concentr. Schwefelsäure löst das Alkaloid ohne Färbung, allmählich bilden sich blassgelbe Streifen.

Concentr. Salpetersäure ruft nur eine Gelbfärbung hervor.

Froehde'sches Reagens veranlasst eine schmutzig braungrüne, dann braungelbe Färbung.

Erdmannsches Reagens sowie Vanadinschwefelsäure } bedingen beide eine röthlichgelbe Farbenerscheinung.

Eisenchlorid ruft keine Färbung hervor.

Ein Gemisch von Eisenchlorid und Ferricyankalium zeigt erst nach längerer Zeit blaugrüne Färbung.

Die Analyse ergab folgende Daten: Bei 100° getrocknet verliert die Substanz kein Wasser.

I. 0,2415 der Substanz gaben 0,6050 Kohlensäure und 0,1303 Wasser = 68,32 % Kohlenstoff und 5,99 % Wasserstoff.

II. 0,1912 der Substanz gaben 0,4918 Kohlensäure und 0,1017 Wasser = 68,73 % Kohlenstoff und 5,91 % Wasserstoff.

III. 0,2035 der Substanz gaben 0,5096 Kohlensäure und 0,1069 Wasser = 68,29 % Kohlenstoff und 5,83 % Wasserstoff.

IV. 0,2114 Substanz gaben nach der Methode von Kjeldahl 0,00826 Stickstoff (5,9 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure Rosolsäure als Indicator) = 3,90 % Stickstoff.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	68,32	68,73	68,29	—
H	5,99	5,91	5,83	—
N	—	—	—	3,90

Berechnet:

$C^{21}H^{21}NO^5$

C = 68,66 %

H = 5,72 %

N = 3,81 %

Die hier gefundenen Werthe dürften mit der Formel $C^{21}H^{21}NO^5$ wohl vereinbar sein, um so mehr, als auch die Analyse des Gold- und Platin-Salzes und die Methoxyl-Bestimmung die entsprechenden Werte lieferte.

α Homochelidonin Platinchlorid.

Um die Moleculargrösse dieser Base zu bestimmen, wählte ich das Platin- und Goldsalz. Das Platin-Salz wird durch Fällen der salzsauren Lösung des Alcaloids mit Platinchlorid als gelber Niederschlag erhalten. Es gelang nicht, diesen Körper zur Krystallisation zu bringen. Die Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Analysen-Werthen:

I. 0,3745 der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° 0,0175 Wasser = 4,51 % Wasser.

II. 0,3167 verloren im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,143 Wasser = 4,51 % Wasser.

Gefunden:

	I.	II.
H_2O	4,51	4,51

Berechnet:

$(C^{21}H^{21}NO^5HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O$

$H_2O = 4,50.$

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten:

I. 0,3358 Substanz gaben nach dem Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0567 Pt = 17,09 % Pt.

II. 0,3024 der im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gab 0,0567 Pt = 17,08 % Pt.

III. 0,1523 Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,2439 Kohlensäure und 0,0542 Wasser = 43,67 % Kohlenstoff und 3,95 % Wasserstoff.

IV. 0,1758 Substanz gaben unter den gleichen Bedingungen 0,2817 Kohlensäure und 0,0646 Wasser = 43,70 % Kohlenstoff und 4,08 % Wasserstoff.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	—	—	43,67	43,70
H	—	—	3,95	4,08
Pt	17,081	17,09	—	—

Berechnet für:

$(C^{21}H^{21}NO^5HCl)^2PtCl^4.$

C = 44,07

H = 3,84

Pt = 17,00 1 Pt 194,5) [17,21 Pt = 197,4]

Das Platin-Salz wurde zuerst in der Weise dargestellt, dass die in salzsäurehaltigem Alcohol bewirkte Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und der so entstandene Niederschlag durch Erhitzen auf dem Wasserbade wieder zu lösen und vielleicht zur Krystallisation zu bringen versucht wurde. Der Niederschlag ging auch nach einiger Zeit in Lösung, schied sich aber nicht in Krystallen aus. Wie zwei von diesem Material ausgeführte Platinbestimmungen aber erwiesen, musste das Alcaloid durch diese Behandlung eine Veränderung erfahren haben. Die gefundenen Werthe für den Platingehalt lagen bedeutend zu hoch; auch glaubte ich beim Trocknen der Substanz bei 100° Geruch nach Salzsäure zu bemerken. Ob der hierbei zu hoch gefundene Platingehalt einem Austreten von Methylgruppen oder einer Verminderung des Chlorgehalts zuzuschreiben ist, konnte ich aus Mangel an Material leider nicht eruiren; jedenfalls ist dies Alcaloid ein Körper, der sehr vorsichtig behandelt sein will.

α Homochelidonin-Goldchlorid.

Zur Bestimmung der Moleculargrösse ist dieses Salz besonders geeignet, da es leicht in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten ist und daher eine grössere Gewähr für die Gleichmässigkeit seiner Zuaammensetzung bietet. Durch Zusatz von Goldchlorid im Ueberschuss zu der in salzsäurehaltigem Wasser bewirkten Auflösung der Base wird direct ein schön satt gelber Niederschlag erhalten. Aus der durch Alcohol bewirkten Lösung resultirte dasselbe nach freiwilligem Verdunsten in schön gelbroth gefärbten, glänzenden Nadeln. Die Analyse desselben führte zu folgenden Daten:

I. 0,2027 des bei 100° getrockneten nicht krystallisirten Salzes gaben beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0566 Gold = 27,92 % Au.

Das amorphe Salz hatte beim Trocknen bei 100° nur Spuren von Wasser verloren.

II. 0,1645 der krystallirten Verbindung gaben 0,0456 Gold nach mehrmaligem Glühen = 27,77 % Au.

III. 0,1733 gaben beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0481 Gold = 27,75 % Au.

IV. 0,1819 des Salzes lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,2387 Kohlensäure und 0,0562 Wasser = 35,78 % Kohlenstoff und 3,43 % Wasserstoff.

V. 0,1288 gaben unter gleichen Bedingungen 0,1683 Kohlensäure und 0,0364 Wasser = 35,64 % Kohlenstoff und 3,14 % Wasserstoff.

Bei den Gold-, als auch bei den Platinbestimmungen entwichen bei mässigem Erhitzen zuerst Salzsäure-Dämpfe; bei etwas stärkerem Erhitzen konnte ein deutlicher Geruch von Methylamin wahrgenommen werden.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Au	27,92	27,77	27,75		
C	—	—	—	35,78	35,64
H	—	—	—	3,43	3,14

Berechnet für

$C^{21}H^{21}NO^5HClAuCl^3$

C = 35,65

H = 3,1

Au = 27,83.

Methoxylbestimmung.

Auch dieses Alcaloid ist als ein Methyläther aufzufassen, denn beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure wird Jodmethyl gebildet. Zur quantitativen Bestimmung des Methoxyls wurden nach der schon oben erwähnten Zeisel'schen Methode 0,1521 des Alcaloids mit Jodwasserstoff erhitzt und lieferten dieselben 0,1997 Jodsilber, was einem Gehalt von 17,26 % Methoxyl entspricht.

Berechnet für

$C^{19}H^{15}(OCH^3)^2NO^3$

Ag. J. = 0,1944; oder Methoxyl in Procenten 16,86.

Auch dieses Alcaloid würde also als ein Dimethyläther der Verbindung $C^{19}H^{17}NO^5$ anzusprechen sein.

Salzsaures α-Homochelidonin.

Das salzsaure Salz konnte ich wegen seiner leichten Löslichkeit aus Wasser nicht krystallisirt erhalten. Es wurde in der Weise dargestellt, dass die in salzsäurehaltigem Alcohol bewirkte Lösung desselben mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann noch mit Aether überschichtet wurde. Es wurde hierdurch eine weisse flockige Ausscheidung erzielt, die nach dem Absaugen und Trocknen eine seidenglänzende Masse darstellte. Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1640 der lufttrocknen Substanz gaben nach dem Trocknen bei 100° 0,0129 Wasser = 7,86 % Wasser.

II. 0,1708 der lufttrocknen Substanz gebrauchten 3,9 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (Kaliumchromat als Indicator) = 0,014235 = 8,33 % HCl.

Berechnet auf:

$C^{21}H^{21}NO^5HCl + 2H^2O.$

$H_2O = 8{,}19$

$HCl = 8{,}3$

Nach den gefundenen Analysenwerthen dürfte auch diesem Alcaloid die Formel $C^{21}H^{21}NO^5$ zuzuschreiben sein, nur möchte ich dasselbe zum Unterschied vom Alcaloid III mit α-Homochelidonin bezeichnen.

Die physiologischen Wirkungen konnten genauer noch nicht untersucht werden, nach einigen vorläufigen Versuchen des Herrn Professor Dr. Hans Meyer kommt ihm ebenfalls eine ähnliche, morphiumartige Wirkung wie dem Alcaloid III zu. Die Formen des Alkaloid II gehören dem rhombischen System an; a : b : c ist gleich 0,2642 : 1 : 0,6441; beobachtete Formen [100] [010] [110] [011] [012]; aus den Winkeln 110 : 010 = 75° 12′ und 012 : 010 = 72° 9′ wurde obiges Axenverhältniss berechnet:

	gemessen:	berechnet:
011 : 110 =	82° 2′	82° 7,5′
110 : 012 =	85° 34,5′	85° 29,5′
$0\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}0$ =	75° 17,5′	75° 12′
$010 : \bar{1}10$ =	75 12	„ „
100 : 110 =	15° 34′	14° 48′
$100 : 1\bar{1}0$ =	14° 11′	„ „
$\bar{1}10 : \bar{1}\bar{1}0$ =	29° 42′	29° 36′
011 : 010 =	57° 12	57 13

Die Maxima der Auslöschungen liegen auf 100 und 010 symmetrich den rhombischen Anforderungen entsprechend in den Prismen und Domusflächen parallel und senkrecht zu den Kanten derselben.

Alkaloid V.

Das mit dieser Bezeichnung versehene Untersuchungsobject bestand aus einem gelblich-weissen, grobkörnigen Pulver mit der Angabe des Schmelzpunktes 195°. Die Reindarstellung des darin hauptsächlich enthaltenen Alkaloids war mit verhältnissmässig grossen Schwierigkeiten verknüpft, besonders da die Krystallisationsfähigkeit keine grosse zu sein schien, oder doch von ganz besonderen Bedingungen abhängig war. In Essigäther löste sich die Substanz mässig leicht; beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung ergaben sich neben kleinen, glänzenden Krystallen der Hauptmenge nach warzenförmige Ausscheidungen von derselben Form wie die aus den Mutterlaugen des Alkaloids III gewonnenen. Die glänzenden Krystalle erwiesen sich als Alkaloid III. Da letzteres in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich ist, das Alkaloid V aber von demselben Lösungsmittel selbst beim Erwärmen nur schwer aufgenommen wird und nach dem Erkalten der Lösung ein sich leicht abscheidendes Salz liefert, wurde die gesammte Menge der Alkaloide in möglichst wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten und mehrtägigem Verdunstenlassen dieser Lösung resultirten nicht unbeträchtliche Mengen eines salzsauren Salzes. Letzteres wurde von der Mutterlauge getrennt, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und durch Kochen mit Wasser in Lös-

ung gebracht. Die in Ammoniak-haltiges Wasser hineinfiltrirte Lösung lieferte einen voluminösen Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallinisch zu werden schien. Auch die von dem salzsauren Salz abfiltrirte Mutterlauge wurde mit Ammoniak behandelt und der so erhaltene Niederschlag durch Filtration von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennt. Das ammoniakalische Filtrat wurde zur Gewinnung des Alkaloids III wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt, und der Destillation im Wasserbade unterworfen. Die Lösung des schwach gelb gefärbten harzartigen Destillationsrückstandes in Essigäther lieferte nach dem freiwilligen Verdunsten nicht unbeträchtliche Mengen des Alkaloids III.

Der durch Behandeln der salzsäurehaltigen Mutterlauge mit Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen in chloroformhaltigem Alkohol gelöst und schieden sich nach dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösung nur die warzenförmigen Conglomerate des Alkaloids V aus, die von kleinen Krystallen durchsetzt zu sein schienen. Der Niederschlag, welcher durch Zersetzung des salzsauren Salzes vermittelst Ammoniak resultirte, wurde ebenfalls in Chloroform-haltigem Alkohol gelöst; doch auch in dieser Lösung wurden nach dem freiwilligen Verdunsten ebenfalls nur warzige Abscheidungen wahrgenommen welche von kleinen Krystallen durchsetzt waren. Der Schmelzpunkt der letzteren konnte nicht bestimmt werden, da sie fest in dem in kugligen Warzen anwachsenden Körper eingebettet waren. Ein Versuch zeigte, dass sich das Alkaloid in verdünnter Schwefelsäure selbst beim Erwärmen schwer löste, und aus dieser Lösung nach dem Erkalten in zusammenhängenden Krusten als schwefelsaures Salz gewonnen werden konnte. Da alle übrigen Chelidonin-Alkaloide in Schwefelsäure leicht löslich sind, versuchte ich das Alkaloid V durch Ueberführung in das schwefelsaure Salz von den anscheinend noch beigemengten anderen Alkaloiden, speciell dem Chelidonin, welches nach obiger Reinigungsmethode noch darin vorhanden sein konnte, da es ein schwer lösliches salzsaures Salz liefert, zu trennen. Die gesammte Menge des Alkaloids wurde zu diesem Zweck

durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht; es schied sich aus der filtrirten Lösung nach dem Erkalten das schwefelsaure Salz in dichten Krusten aus. Letztere wurden von der Mutterlauge getrennt, mit Schwefelsäure-haltigem Wasser ausgewaschen, und in einer genügenden Menge Wasser durch Erhitzen gelöst. Die durch Ammoniak aus dieser Lösung abgeschiedene Base zeigte sich noch schwach gelb gefärbt. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde dieselbe in Chloroform gelöst, dem etwas Aether zugesetzt war.

Nach dem freiwilligen Verdunsten der Lösung wurde neben den schon bekannten warzenförmigen Ausscheidungen ebenfalls noch ein krystallisirter Körper, jedoch in etwas grösseren Individuen erhalten, so dass der Schmelzpunkt desselben bestimmt werden konnte. Sowohl der Schmelzpunkt der Krystalle als auch der des warzenförmigen Körpers lag bei 205^0, so dass angenommen werden musste, dass trotz der Verschiedenheit der beiden Abscheidungen beide Körper identisch seien. Ich suchte jetzt ein geeignetes Lösungsmittel für dieselben zu finden, um diesen Körper in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten; die Lösung in reinem Chloroform, von welchem es ziemlich leicht aufgenommen wird, liefert nach dem freiwilligen Verdunsten ein schneeweisses, feines Pulver, welches ebenfalls bei 205^0 schmolz. Verschiedene andere Lösungsmittel, wie Alkohol, Aether, Essigäther, erwiesen sich als ungeeignet, da von diesen das Alkaloid schwer gelöst wird. Aus einem Gemisch von viel Chloroform mit wenig Essigäther gelang es mir endlich, diesen Körper in anscheinend einheitlicher Krystallform zu erhalten. Wird zuviel Essigäther angewandt, so gelangt das Alkaloid in den schon oft erwähnten Warzen zur Abscheidung. Die erhaltenen Krystalle waren noch von schwach gelber Farbe und wurden durch Umkrystallisiren aus oben erwähntem Lösungsmittel in gewünschter Reinheit erhalten. Auch der Schmelzpunkt dieser völlig farblosen Krystalle wurde bei sehr allmählichem Erhitzen bei 205^0 gefunden.

Das Alkaloid enthält kein Krystallwasser. In salzsäurehaltiger Lösung zeigte es gegen allgemeine Alkaloidreagentien folgendes Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Quecksilberchlorid	=	weisse Fällung.
Phosphowolframsäure	=	„ „
Gerbsäure	=	weisse Fällung, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.
Kaliumkadmiumjodid	=	weisse Fällung.
Wismuthjodidjodkalium	=	rothgelbe Fällung.
Quecksilberjodidjodkalium	=	gelblich-weisse Fällung.
Phosphomolybdänsäure	=	„ „ „
Bromwasser	=	gelbe Fällung.
Eisenchlorid	=	ruft keine Fällung hervor.

Ein Gemisch aus Ferricyankalium und Eisenchloridlösung wird erst nach längerer Zeit grün gefärbt.

Kaliumchromat ruft eine gelbe Fällung hervor.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Alkaloid mit schön blau-violetter Farbe; nach einiger Zeit schmutzig violett, später vom Rande her grün werdend. Wendet man einen Krystall des Alkaloids an, so färbt sich derselbe zuerst ebenfalls gelb, bald darauf erscheint er aber fast schwarz gefärbt, während die Schwefelsäure von violetten Streifen durchzogen wird.

Salpetersäure von 30 % wird gelb gefärbt.

Froehde'sches Reagens löst das Alkaloid vorübergehend mit violetter, dann grüner Farbe, doch geht diese sofort in eine schön tiefblaue Farbe über, welche nach einiger Zeit einer schön grünen, lange Zeit andauernden Färbung Platz macht.

Erdmann'sches Reagens wird vorübergehend grün und violet gefärbt, sodann kornblumenblau, schmutzigblau und später schön grün.

Vanadinschwefelsäure ruft vorübergehend violette, grüne, blaugrüne Farbenerscheinungen hervor; die ganze Flüssigkeit wird aber bald intensiv blau gefärbt, und diese Farbe geht erst nach längerer Zeit in grün über.

Der durch Kaliumchromat erzeugte Niederschlag ruft ebenfalls vorübergehend grüne und violette Färbung hervor, die sofort einer prachtvollen blauen Farbe weicht, welche längere Zeit anhält, und schliesslich schmutzig violet, schmutzig grün und braun wird.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werthe:

I. 0,1566 Substanz gaben nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,0756 Wasser und 0,3895 Kohlensäure = 67,79 % Kohlenstoff und 5,36 % Wasserstoff.

II. 0,1872 Substanz ergaben in gleicher Weise behandelt 0,0892 Wasser und 0,4653 Kohlensäure = 67,78 % Kohlenstoff und 5,28 % Wasserstoff.

III. 0,1923 Substanz lieferten 0,0912 Wasser und 0,4812 Kohlensäure = 68,24 % Kohlenstoff und 5,26 % Wasserstoff.

IV. 0,1765 Substanz gaben nach der Methode von Kjeldahl 0,00707 Stickstoff, (5,05 $^1/_{10}$ Normal Salzsäure, Rosolsäure als Indicator) = 4,00 % Stickstoff.

V. 0,1301 Substanz gaben 0,3272 CO^2 und 0,0607 H^2O = 68,61 % C. und 5,18 % H.

VI. 0,1929 Substanz gaben 0,4844 CO^2 und 0,0919 H^2O = 68,48 % C und 5,29 % H.

VII. 0,1673 Substanz lieferten 0,404 1CO^2 und 0,0732 H^2O = 68,75 % C und 5,07 % H.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	V.	VII.
C	67,79	67,78	68,24	—	68,61	68,48	68,75
H	5,36	5,28	5,26	—	5,18	5,29	5,07
N	—	—	—	4,00	—	—	—

Berechnet für:

$C^{20}H^{19}NO^5$

C = 67,98

H = 5,38

N = 3,96

Es scheint nach diesen Werthen die Base eine anhydritartige Verbindung des Chelidonin zu sein.

Alcaloid V. salzsaures Salz.

Es wird dieses Salz gewonnen durch Auflösung der reinen Base in kochendem, Salzsäure-haltigem Wasser, und allmähliges Erkaltenlassen derselben.

Es scheint das Salz hierbei in zwei Formen zur Abscheidung zu kommen, denn es wurden neben derben, anscheinend, viereckigen Krystallen noch feine, zu Büscheln gruppirte Nadeln erhalten, doch letztere in sehr geringer Menge, so dass ich von einer Untersuchung derselben abstehen musste. Beim Umkrystallisiren derselben aus heissem Wasser wurden nur Krystalle einheitlicher Form erhalten. Vielleicht ist diese Eigenthümlichkeit auf die Bildung eines basischen oder wasserhaltigen Salzes zurückzuführen, denn das in derben Krystallen sich abscheidende Salz besitzt kein Krystallwasser. Beim Trennen dieser Krystalle von der Mutterlauge nahm ich wahr, dass die filtrirte Flüssigkeit sich stark trübte und mag dieses Verhalten der Eigenart des Alcaloids, übersättigte Lösung zu bilden, zuzuschreiben sein. Es wurden von diesem Salz nur zwei Chlor-Bestimmungen ausgeführt, und auch die hierbei gefundenen Werthe scheinen mit der Formel $C^{20}H^{19}NO^{5}$ nicht in Widerspruch zu stehen. Das fein zerriebene Salz verliert beim Trocknen bei 100⁰ nur Spuren von Feuchtigkeit.

I. 0,2767 grm der bei 100⁰ getrockneten Substanz gaben: 0,1005 Chlorsilber, was einem Procentgehalt von 9,23 HCl entspricht.

II. 0,1526 grm Substanz lieferten in gleicher Weise 0,0554 Chlorsilber, einem Gehalt von 9,17 % HCl entsprechend.

Gefunden.

	I.	II.
HCl	9,23	9,17

Berechnet für:

$C^{20}H^{15}NO^{5}HCl$

HC = 9,37 %

Alcaloid V Platinchlorid.

Gewonnen wurde diese Verbindung durch Auflösen der freien Base in Salzsäure-haltigem Wasser, und Versetzen mit Platinchlorid im Ueberschuss. Nach langsamem Er-

kalten auf dem Wasserbade wurde der schön gelbe Niederschlag gesammelt, und mit einer stark verdünnten Platinchlorid-Lösung ausgewaschen. Das so erhaltene Salz verliert nach dem Trocknen bei 100° an Gewicht:

I. 0,3520 grm der Substanz verloren nach dem Trocknen bei 100° 0,0214 Wasser = 6,07 % Wasser.
II. 0,1872 grm verloren 0,0108 Wasser = 5,76 % Wasser.
III. 0,2043 grm verloren 0,0120 Wasser = 5,87 % Wasser.

Gefunden:

	I.	II.	III.
H^2O	6,07	5,76	5,87

Berechnet für:

$C^{20}H^{19}NO^5HCl)^2PtCl^4 + CH^2O$

$H^2O = 4,61\ \%$.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu folgenden Werthen:

I. 0,3306 g gaben beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0577 Platin = 17,45 % Platin.
II. 0,2780 g gaben 0,0481 Platin = 17,30 % Platin.
III. 0,1764 g gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,2779 Kohlensäure und 0,0630 Wasser = 42,90 % Kohlenstoff und 3,96 % Wasserstoff.
IV. 0,1524 des b 100° getrockneten Salzes gaben in gleicher Weise behandelt 0,2395 CO^2 und 0,0569 H^2O = 42,85 % C und 4,14 % H.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	—	—	42,96	42,85
H	—	—	3,96	4,14
Pt	—	17,45	17,30	—

Berechnet für:

$(C^{20}H^{19}NO^5HCl)^2PtCl^4$

C = 43,03
H = 3,58
Pt = 17,43 (Pt 194,5) 17,65 % Pt. (Pt 197,4).

Nach der Methode von Zeisel konnten in diesem Alcaloid keine Methylgruppen nachgewiesen werden.

Die Krystalle des Alcaloid V sind monokline Combinationen von [110] [001[[010' [111]; die Winkelverhältnisse sind dieser Symmetrie entsprechend, doch schwierig festzulegen, weil die Flächen 110 und 010 vielfach geknickt sind. Auf 010 liegt die Auslöschung 12—13^{0} nach oben hinten geneigt.

Der Vergleich dieses Alkaloids mit anderen Papaveraceenbasen ergab, dass dasselbe mit dem von O. Hesse[1]) aus dem Opium isolirten Protopin und somit auch mit dem von Eykmann[2]) aus der Macleya cordata gewonnenen Macleyin zu identificiren ist. Sowohl der Schmelzpunkt, das Verhalten des Alkaloids gegen Lösungsmittel, die Löslichkeitsverhältnisse seiner Salze, die Alkaloidreaktionen, als auch die durch die Elementaranalyse gewonnenen Daten sprechen hierfür und ist anzunehmen, dass dieses schon in einigen Papaveraceen gefundene Alkaloid vielleicht von allgemeiner Bedeutung für diese Pflanzenfamilie ist. Auch das aus der Stylophoron-Wurzel gewonnene, gegen 200^{0} schmelzende Alkaloid scheint in naher Beziehung zu dieser Base zu stehen. Da es bei der bis jetzt üblichen Darstellungsweise der Chelidonium-Alkaloide nicht gefunden wurde, ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass dasselbe noch in verschiedenen Gattungen der Papaveraceen vorkommen dürfte.

Den analytischen Daten nach dürfte diesem Alkaloid die Formel $C^{20}H^{19}NO^{5}$ zuzusprechen sein.

Auffallend ist es allerdings, dass der für die reine Base ermittelte Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden wurde, was besonders bei den Analysen V, VI und VII der Fall ist, während die für den Wasserstoff gefundenen Werthe zu niedrig ausfielen.

Leider ist es mir aus Mangel an Material nicht möglich, den Grund hierfür zu eruiren.

---

1. Annal. für Chem. u. Pharmac. Supplementband VIII.
2. Tokio Daigaku X.

Herr Apotheker G. Koenig, welcher sich mit dieser Frage beschäftigt, wird in kürzester Zeit hierüber berichten.

Zur besseren Uebersicht folgt hier eine Zusammenstellung der drei neuen Chelidonium-Alkaloide in Bezug auf die Formeln, Schmelzpunkt etc.

	Alcaloid II. α Homochelidonin.	Alcaloid III. β Homochelidonin.	Alcaloid V. Protopin.
Schmelzpunkt .	182°	155°	205°
Formel	$C^{19}H^{15}(OCH^3)^2NO^3$	$C^{19}H^{15}(OCH^3)^2NO^3$	$C^{20}H^{19}NO^5$
	Löslichkeits-Verhältnisse der reinen Base		
Aether	schwer löslich	schwer löslich	fast unlöslich
Essigäther . .	mässig leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
Alcohol . . .	mässig leicht löslich	mässig leicht löslich	schwer löslich
Chloroform . .	leicht löslich, die Lösung reagirt *sehr* schwach alcalisch.	leicht löslich, *stark* alcalische Reaction	mässig leicht löslich; alcalische Reaction
	Löslichkeits-Verhältnisse der Base in Säuren		
Essigsäure . .	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
Salzsäure . . .	leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
Salpetersäure .	schwer löslich	leicht löslich	schwer löslich
Schwefelsäure .	leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
	Alcaloid-Reactionen		
Schwefelsäure .	ohne Färbung gelöst	sofort schön violet	*blauviolet*, schmutzig violet, *grün*
Salpetersäure .	gelb	gelb	gelb
Erdmann'sches Reagens . .	röthlich gelb	gelblich, rasch in *schön violet* übergehend, sehr best. blau violet, schmutzig violet	grün, violet } vorübergehend *kornblumenblau* schmutzig blau *schön grün*

	Alcaloid II. α Homochelidonin	Alcaloid III. β Homochelidonin	Alcaloid V. Protopin
Schmelzpunkt .	182°	155°	205°
Formel	$C^{19}H^{15}(OCH^3)^2NO^3$	$C^{19}H^{15}(OCH^3)^2NO^3$	$C^{20}H^{19}NO^5$
Froede's Reagens	schmutzig braungrün, gelbbraun	gelb, violet, grün } vorübergehend *blau* vom Rande her die ganze Masse durchziehend, sehr best. blaugrün, *intensiv moosgrün* sehr bestdg.	violet, grün } vorübergehend *tief blau* schön grün
Vanadin-Schwefelsäure . .	röthlich gelb	gelb, violet, schmutzig grün, blau violet } schnell intensiv blau, lange Zeit blaugrün schön grün	violet, grün, blaugrün } schnell intensivblau längere Zeit
Ammoniak	wird gefällt	wird nicht gefällt	zum kleinen Theil nicht gefällt.

Im Anschluss an das Verhalten dieser Alkaloide möchte ich einen Weg zur Darstellung derselben in Vorschlag bringen:

Das getrocknete und gepulverte Rohmaterial wird wiederholt mit Essigsäure-haltigem Alkohol extrahirt. Nach der Filtration dieser Auszüge wird nach Zusatz von Wasser der Alkohol abdestillirt, und dass hierbei eventuell ausgeschiedene Harz durch Filtration gesondert. Hierauf wird die Lösung mit Ammoniak versetzt und das die Basen enthaltende Liquidum mit Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Das von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennte Chloroform wird der Destillation im Wasserbade

unterworfen und der hierbei verbleibende Rückstand in möglichst wenig Salzsäure-haltigem Alkohol zu lösen gesucht. Nach dem vollständigen Erkalten wird die alkoholische Flüssigkeit von den nicht gelösten, respective auskrystallisirten salzsauren Salzen des Protopins und Chelidonins abfiltrirt. Die alkoholische Flüssigkeit wird nach Zusatz von Wasser vom Alkohol durch Destillation befreit, mit Salzsäure-haltigem Wasser noch stark verdünnt, und nach dem Filtriren mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. In Lösung bleibt hierbei das β Homochelidonin, welches aus der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Ausschüttteln mit Chloroform gewonnen werden kann. Im Niederschlag ist neben α Homochelidonin das Chelerythrin enthalten, und wird letzteres durch längeres Digeriren mit Aether gewonnen. — Nach den vorausgeschickten Eigenschaften der Chelidonium-Alkaloide dürfte dieses Verfahren ein nicht ungeeignetes sein.

Die Zusammenstellung der Resultate dieser Arbeit ergiebt ausser den auf Seite 284 und 285, 317 und 318 angegebenen Daten Folgendes:

Das in der Wurzel von Stylophoron diphyllum der Hauptmenge nach vorkommende Alkaloid ist Chelidonin, für welche Base ich in Uebereinstimmung mit A. Henschke die Formel $C^{20}H^{19}NO^{5}+H^{2}O$ anzunehmen mich berechtigt glaube. Ausser dieser Base sind in der Stylophoronw. noch zwei weitere enthalten:

1. Ein mit dem Chelerythrin resp. Sanguinarin identischer, 2. Ein dem von O. Hesse und Eykmann analysirten Protopin anscheinend sehr nahe stehender Körper.

In der Wurzel von Chelidonium majus sind ausser den schon oben benannten Alkaloiden, dem Chelerythrin und Chelidonin, noch drei weitere Basen vorhanden:

1. Das α Homochelidonin Alkaloid II.

2. Das β Homochelidonin Alkaloid III, welche beide als Dimethylaether aufzufassen sind, und denen die gemeinsame Formel $C^{19}H^{15}(OCH^{3})^{2}NO^{3}$ zukommen dürfte.

3. eine mit dem Protopin identische Base von der Formel $C^{20}H^{19}NO^{5}$, welche keine Methoxylgruppen enthält.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Ernst Schmidt im Pharm. Chem. Institute der Universität Marburg ausgeführt. Während des Verlaufs derselben hatte ich mich des lebhaftesten Interesses und der gütigen Unterstützung meines hochverehrten Lehrers zu erfreuen und sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Marburg, Juli 1889.

Die Krystallform des Chelidonins.

Von

Prof. Dr. **O. Luedecke.**

Das in vorstehender Arbeit des Herrn Dr. Selle in Marburg erwähnte Chelidonin übergab mir Herr Prof. Dr. E. Schmidt in Marburg zur Untersuchung. Dieselbe ergab: das Chelidonin gehört dem monosymmetrischen (monoklinen) Krystallsystem an; es ist $\grave{a} : \bar{b} : c = 0{,}9817 : 1 : 1{,}1718$ und β 86° 29′; es wurden folgende Flächen beobachtet c 001 0 P, a 100 $\infty \bar{P} \infty$, b 010 $\infty P \infty$, S 110 ∞P, p $\bar{1}11$ P und x $\bar{7}55$ $^7/_5 P\, ^7/_5$.

Winkeltabelle.

	Chelidonin Berechnet	Chelidonin Gemessen	Styllophorin.
c : a = 001 : $\bar{1}00$	*	93° 31′ [1])	—
S : a = $1\bar{1}0$: 100	*	44 25	—
c : p = 001 : $\bar{1}11$	*	60 58	60° 21′ u. 60° 38′
S : a = $\bar{1}10$: $\bar{1}00$	44° 25′	45 08,1	—
$\bar{1}10$:	„ „	43 22,4	—
S : S = 110 : $\bar{1}10$	88 50	—	— 89 50
S : b = $\bar{1}10$: $0\bar{1}0$	45 35	45 48,5	—
$1\bar{1}0$	*	45 37	—
c : a = 001 : 100	86 29	86 29,4	—
S : p = $\bar{1}10$: $\bar{1}11$	31 31,5	31 34	31° 32′ u. 31° 52′
			31 54

---

1) Normalen Winkel.

	Chelidonin Berechnet	Chelidonin Gemessen	Styllophorin Gemessen
S : p = $\bar{1}\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}1$	„ „	31° 36′	—
c : p = $001 : 11\bar{1}$	119° 02′	119 09	—
c : S = $001 : 1\bar{1}0$	87 30,5	87 12	87° 57′ u. 87° 49′
$: \bar{1}10$	92 29,5	92 31,8	—
: p = $: \bar{1}11$	60 58	60 46	—
b : = $010 :$	51 13,7	51 59,5	—
$: 11\bar{1}$	127 46,3	127 48,5	—
a : p = $\bar{1}00 : \bar{1}11$	53 37,9	53 31	—
$: \bar{1}11$	„ „	54 14	—
x : = $\bar{7}55 :$	9 51,9	10 20	—
: a = $: \bar{1}00$	43 45	43 54,5	—

Die Winkelmessungen am Styllophorin sind an unvollkommenen Krystallen ausgeführt; sie genügen indess, um die Identität beider zu zeigen. Die Auslöschungen liegen in beiden Körpern in OP 001 symmetrisch, den Anforderungen des monosymmetrischen Systems entsprechend.

Alkaloid II aus Chelidonium majus

von Demselben.

Die ziemlich grossen Krystalle gehören dem rhombischen System an; es ist $\breve{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0,2642 : 1 : 0,6441$. Beobachtete Flächen 010 $\infty P \breve{\infty}$, 110 ∞P, 011 $P \breve{\infty}$, 012 $^1/_2 P \breve{\infty}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet	Gemessen
$\bar{1}10 : 010$ =	*	75° 12′
$012 : 010$ =	*	72 09
$011 : 110$ =	82° 07,5	82 02
$012 :$ =	85 29,5	84 34,5
$0\bar{1}0 : \bar{1}10$ =	75 12	75 17
$100 : 110$ =	14 48	15 34
$: \bar{1}10$ =	„	14 11
$\bar{1}00 : \bar{1}10$ =	29 36	29 42
$011 : 010$ =	57 13	57 12

In den Flächen 010, 100 und 012 liegen die Maxima der Auslöschungen parallel den Axen der Krystalle entsprechend der rhombischen Symmetrie.

Alkaloid V aus Chelidonium majus

von Demselben.

Die nach c säuligen Krystalle gehören dem monoklinen Krystallsystem an: es ist a : b : c = 0,466 : 1 : 0,616 und $\beta = 56^0\ 17'$; es sind Combinationen von 001 0P, $\bar{1}11$ P, 120 ∞P2, 010 ∞P∞; die Messungen sind nicht sehr befriedigend.

	Berechnet	Gemessen
111 : 1$\bar{1}$1 =	*	42^0 0,5′
: 001 =	*	58 10
120 : =	*	64 09
120 : 010 =	52^0 12′	51 45
111 : 010 =	68 57,5	69 03
1$\bar{1}$1 : 0$\bar{1}$0 =	„ „	67 35
1$\bar{1}$1 : 001 =	58 10	58 07,5

Die Auslöschung im gewönlichen Tageslicht liegt in 010 im stumpfen Winkel β oben gegen die Verticalaxe um 12^0 geneigt.

Ueber Quecksilberoxychlorid

von Demselben.

In Tschermak's mineralogischen Mittheilungen hat im II. Bande 1879 S. 125 Dr. Blaas über die Formen des Quecksilberoxychlorids berichtet. Das Axenverhältniss fand derselbe an monosymmetrischen Krystallen, welche der Formel 2HgO, $HgCl_2$ entsprachen zu

a : b : c = 0,9178 : 1 : 0,9978, $\beta = 65^0\ 30'$;

er beobachtete an Krystallen, welche tafelig nach 100 = a und säulig nach der Verticalaxe c waren, die Combinationen a 100 ∞P∞, m = ∞P 110, q 011 P∞, b 010 ∞P∞, y = 012 $^1/_2$P∞, selten c 001 0P und i 102 — $^1/_2$ P∞. Herr Prof. Volhard hat durch längeres Stehenlassen von Lösungen von Quecksilbersublimat mit essigsaurem Natron Krystalle von derselben procentischen Zusammensetzung erhalten, welche jedoch krystallographisch etwas anders ausgebildet waren; zum Theil waren es Combinationen von a 100 ∞P∞ mit q 011 P∞, deren Flächen alle gleichartig ausgebildet waren, zum Theil waren es Combinationen

von a 100 $\infty \bar{P} \infty$ und b 010 $\infty \breve{P} \infty$ mit q 011 $\breve{P} \infty$ und einer neuen Pyramide $\bar{5} \cdot 11 \cdot 5)$ ($^{11}/_{5}$ $\breve{P}$ $^{11}/_{5}$.

Blaas fand:

	Berechnet	Gemessen
110 : $1\bar{1}0$ =	—	79° 44′
011 : $0\bar{1}1$ =	—	84 29
011 : 100 =	—	72 07
001 : 100 =	65° 30′	65 27
100 : 102 =	43 31	43 05
: 012 =	67 49	57 48
110 : 102 =	56 11	55 38
: 012 =	56 18	55 54
: 011 =	48 12	47 55
011 : 012 =	17 49	17 44
: 102 =	46 44	46 39
012 : 102 =	32 24	32 26

An den Volhard'schen Krystallen mass ich folgende Winkel:

	Berechnet	Gemessen
100 : 010 =	90° 00′	90° 09′
$\bar{1}00$: 010 =	„	84 46
: $0\bar{1}0$ =	„	89 20 ca.
100 : 011 =	72 07	72 07
: $0\bar{1}1$ =	„	72 04
$\bar{1}00$: 011 =	107 53	107 53
: $0\bar{1}1$ =	„	108 00
010 : 011 =	47 46	47 22
: $0\bar{1}1$ =	„	47 10
011 : =	84 29	85 20 ca.
$\bar{1}00$: $\bar{5}.11.5$ =	72 58	73 10
: $\bar{5}.\bar{1}\bar{1}.5$ =	„	73 19
100 : $\bar{5}.11.5$ =	107 02	106 50
: $\bar{5}.\bar{1}\bar{1}.5$ =	„ „	105 41
010 : $\bar{5}.11.5$ =	29 31,7	29 24
	„ „	29 27
$\bar{5}.11.5$: $\bar{5}.\bar{1}\bar{1}.5$ =	120 56,6	120 37

Ueber grosse Glauberit-Krystalle (Brongniart) von Leopoldshall

von Demselben.

Im Niveau der Wetterstrecke oberhalb der ersten Nordetage liegt im Anhaltischen Salzwerk zu Leopoldshall bei Stassfurt die 58. Bergemühle ca. 30 m vom Liegenden des Kalisalzlagers entfernt; hier wurden im Januar 1887 in einer theilweise im Steinsalz liegenden 0,75 m starken und 5 m über der Sohle liegenden Schicht grosse Krystalle aufgefunden welche nach einer freundlichen Mittheilung des Herrn Bergrath's Weissleder Herr Prof. von Koenen als Glauberitkrystalle erkannt hat. Dieselben erreichen eine Grösse, wie sie wohl noch nicht beobachtet worden ist: bis 5 cm in der Richtung der Orthodiagonale, 3 cm von vorn nach hinten und 8 cm in der Richtung der Verticalaxe c. Nur die früher von Iquique in Peru beschriebenen kommen dieser Grösse am nächsten. Die Krystalle sitzen dicht gedrängt neben einander, die Zwischenräume zwischen denselben sind zum Theil durch Kochsalz, z. Th. durch Glauberit und endlich zum Theil durch Polyhalit ausgefüllt; die Krystalle sind Combinationen von 001 0P und 111 —P; letztere Fläche ist stark gestreift parallel der Combinations-Kante zu 001, eine Erscheinung welche durch abwechselndes Auftreten von —P mit 0P hervorgerufen wird. Die Messungen mit dem Anlegegoniometer ergaben annähernd die theoretisch erforderten Winkelgroessen $111 : 1\bar{1}1 = 116^0\ 20'$ und $111 : 001 = 104^0\ 15'$; die Härte erwies sich als ziemlich gleich 3. Die Verwachsung mit Kochsalz verhinderte ganz reines Material zur Analyse zu gewinnen. Die Analyse des Glauberits mit Steinsalzeinschlüssen von seiten des Herrn Bergprobierers des Leopoldshaller Werkes ergab

42,82 %	$CaSO_4$
44,68 %	Na_2SO_4
12,45 %	$NaCl$.

Vielfach umschliessen die grossen Krystalle Kochsalz, welches nicht von dem Glauberit getrennt werden kann, wie diese Thatsache auch in obiger Analyse zum Ausdruck gelangt.

Halle, 25. October 1889.

Ueber die aeolische Entstehung des Löss am Rande der norddeutschen Tiefebene. *)

Von

Dr. A. Sauer, Grossherzogl.-Bad. Landesgeolog
in Heidelberg.

Zu den wichtigeren geologischen Tagesfragen, welche wieder und immer wieder zur Besprechung gelangen, ohne bisher eine allgemein befriedigende Beantwortung erfahren zu haben, gehört zweifellos mit diejenige nach der Entstehung des Löss, jener jung quartären Lehmbildung, welche sich durch homogen feinerdig-mehlige, lockere Beschaffenheit, durch Mangel an Schichtung und groben Bestandtheilen, sowie durch einen meist beträchtlichen Kalkgehalt auszeichnet. Dieselbe erstreckt sich meist regional über grössere Gebiete und ist in volkswirthschaftlicher Hinsicht dadurch von Bedeutung, dass sie die fruchtbarsten Culturböden liefert.

Unsere Kenntniss des Löss ist bekanntlich von den Gebieten des Rheinthales ausgegangen. Auf der XX. Naturforscherversammlung zu Mainz im Jahre 1842 war es Alexander Braun, welcher als der erste eine wissenschaftlich exacte Untersuchung des Rheinlöss bekannt gab und darauf hinwies, dass die denselben characterisirenden Einschlüsse von Schneckengehäusen ausschliesslich Landschnecken angehörten. Seit dieser Zeit wurden schnell hintereinander Lössbildungen an zahlreichen Punkten unserer Erdoberfläche, jedoch fast ausschliesslich innerhalb der ge-

*) Vortrag gehalten auf der 62. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Heidelberg.

mässigten Zone nachgewiesen, ihre hohe Bedeutung als Bildner der obersten Theile unserer Erdrinde aber hauptsächlich mit v. Richthofen's Entdeckungen in China dargethan, wo die 500 m vielleicht sogar bis 700 m mächtigen Lössablagerungen bis 2400 m hoch in den Gebirgen hinaufgehen.

Alle Erörterungen über die Entstehung des Löss mussten naturgemäss an die Beobachtungen Alex. Braun's, welche mit Bezug auf das überwiegende Auftreten von Landschnecken im Löss auch für zahlreiche andere europäische Vorkommnisse vielfache Bestätigung erfahren hatten, anknüpfen; und so gelangte man mit unwesentlichen Abweichungen dahin, im Allgemeinen dem mitteleuropäischen Löss eine fluviatile bez. lacustre Entstehung zuzuschreiben, denselben jedenfalls als eine Süsswasserbildung anzusehen. Tiefgreifende Meinungsverschiedenheiten über die Bildungsart des Löss entstanden erst in den 70er Jahren, als v. Richthofen seine denkwürdigen Untersuchungen über den chinesischen Löss veröffentlichte, mit diesen einem bisher für die Lössbildung nicht gewürdigten geologischen Agens, dem Winde, zur richtigen Werthschätzung verhalf und speciell für die ungeheuren chinesischen Ablagerungen mit überzeugender Klarheit die äolische Entstehung nachwies.

Indem man nunmehr auch die europäischen Lössbildungen im Lichte der von Richthofen'schen Theorie betrachtete, gelangte die Diskussion über dieselben in lebhafteren Fluss, als deren Ergebniss sich zwar ein Theil der Geologen für die äolische Entstehung europäischer Lössbildungen entschied, während der allerdings grössere Theil der Geologen dabei beharrte, die fluviatile bez. lacustre Bildung dieser Lösse als die wahrscheinlichere anzusehen. Dazu lieferten für diese ältere Auffassung die ergebnissreichen Forschungen der Diluvialgeologie der letzten Zeit neue wesentliche Gesichtspunkte. An Stelle der hypothetischen Hochfluthen, welche den Löss abgelagert haben sollten, konnte man nunmehr die glacialen Schmelzwässer setzen, welche sich am Rande des grossen nordeuropäischen Diluvialgletschers aufstauten und in grösseren und kleineren Becken die Gletschertrübe bis zu beträchtlichen Höhen hin-

auf als Löss ablagerten. Derartigen Vorgängen soll nach Schuhmacher's Ausführungen der Rheinlöss, nach Wahnschaffe's Darstellungen der Löss am Rande des norddeutschen Flachlandes seine Entstehung verdanken.

Für den Rheinlöss scheint in der That eine derartig glacial-fluviatile Bildung zugegeben werden zu können, obwohl eine sichere Entscheidung hierüber auch erst dann zu erwarten ist, wenn einmal grössere zusammenhängende Gebiete der Rheinlössgegenden in der geologischen Specialaufnahme fertig vorliegen werden. Alle Versuche aber, das Lössproblem generell —, ohne eingehendste Detailstudien grösserer Gebiete, zu lösen, wie sie z. B. neuerdings mehrfach von Penck unternommen worden sind, müssen in das Gebiet der reinen Speculation verwiesen werden; dieselben sind nur dazu angethan, uns über den Besitzstand unserer Erkenntniss in dieser Frage zu täuschen und wirken darum eher hemmend als fördernd auf die Entwickelung der Wissenschaft.

Wie bemerkt, war Wahnschaffe auf Grund seiner Beobachtungen im nordwestlichen Theile des norddeutschen Tieflandes zu dem Resultate gelangt, dem Löss einen glacial-fluviatilen Ursprung zuzuschreiben. In einer: Die lössartigen Bildungen am Rande des norddeutschen Flachlandes“ betitelten Arbeit (Zeitschr. d. D. geol. Ges. 1886. 353—69) giebt dieser Autor zugleich mit einem knappen, doch vollständigen und sehr interressanten historischen Ueberblicke über die Lössfrage überhaupt dieser Ueberzeugung Ausdruck und dehnt seine Schlussfolgerungen, auf alle, auch jene an den Südrand des norddeutschen Flachlandes sich anlehnenden mächtigen Lössablagerungen des Königreiches Sachsen aus.

In den letzten Jahren war ich in der günstigen Lage, im Dienste der kgl. sächs. geolcgischen Landesaufnahme grosse Gebiete dieser Lössablagerungen zu kartiren und darum sehr genau kennen zu lernen. Da ich auf Grund dieser meiner Untersuchungen aber zu Resultaten gelangt bin, die durchaus von jenen Wahnschaffe's abweichen oder mit anderen Worten mit einer fluviatilen Entstehung des Löss sich nicht in Einklang bringen lassen, so halte ich es für meine Pflicht, darüber Bericht zu erstatten.

Das Hauptverbreitungsgebiet des typischen sächsischen Löss fällt mit der sogenannten Meissen — Lommatzscher Pflege zusammen, wo derselbe einen etwa 1 Meile breiten und 3—4 Meilen langen von West nach Ost gestreckten Streifen bildet, hier zwischen der Elbe und Mulde überall in seiner characteristischen Erscheinungsform und Beschaffenheit, mit den Mergelknauern (den Lösskindeln), den Lössconchylien, mit seiner porösen Structur und der Neigung in senkrechten Wänden abzubrechen, das hügelige Terrain in Mächtigkeiten bis zu 20 m überzieht.

Die lockere Beschaffenheit des Löss und seine Zugänglichkeit für Wasser begünstigen in hohem Grade seine oberflächliche Abschwemmung und Zerstörung durch die Meteorwässer. Daher zeigt sich denn auch in diesem ganzen flachwellig plateauartigen Gebiete der Löss gewissermassen auf einer Wanderung vom Plateau zum Thale begriffen. Es ist oft grosse Vorsicht nöthig, in kleinen oder unvollständigen Aufschlüssen, die im Lössgebiete häufig verbreiteten dislocirten Lösse von dem in ursprünglicher Lagerung sich befindlichen zu unterscheiden. Mit Recht stellt daher auch schon Wahnschaffe die Forderung auf, bei jeglichen Untersuchungen über Löss scharf zu trennen von dem ächt diluvialen Plateaulöss die notorischen Gehängelösse und den Thallöss.

Die nicht sorgfältige Ausscheidung der z. Th. sehr jugendlichen Gehängelösse, hat, wie ich nach meinen Erfahrungen und Beobachtungen im Lössgebiete glauben möchte, besonders zu zahlreichen irrthümlichen Angaben über die Conchylienfauna des Löss Veranlassung gegeben. Sieht man doch noch heutzutage den Vorgang sich vollziehen, wie die jetzt lebenden Schnecken an den kalkreichen Gehängen des sächs. Lössplateau unter dem herabgeschwemmten Löss oft zahlreich vergraben werden, um dann später vielleicht in den Listen als ächte Lössschnecken angeführt zu werden.

Ich halte es darum nicht für überflüssig, hier ausdrücklich zu betonen, dass die von mir im Nachfolgenden mitgetheilten Beobachtungen sich ausschliesslich auf ächten, in seiner ursprünglichen Lagerung erhaltenen diluvialen Plateaulöss beziehen.

Die den typischen Löss Sachsens zusammensetzenden Mineralbestandtheile besitzen nach zahlreichen Messungen wie auch in andern Gebieten, etwa die durchschnittliche Korngrösse von 0,5 mm. Quarz ist der entschieden vorherrschende Bestandtheil, daran schliessen sich Ton- und Kalksubstanz, Glimmerschüppchen und andere Mineralien wie Zirkon, Orthoklas, Plagioklas, Mikroklin, Hornblende, Rutil, Epidot, Magnetit. Es ist besonders hervorzuheben, dass hinsichtlich der quantitativen Vertheilung dieser Mineralien im Lössgebiete keine vollkommene Gleichmässigkeit herrscht, indem z. B. dunkeler, noch nicht ausgebleichter Glimmer und Hornblende in den Lössablagerungen der Meissner Gegend auffällig häufiger sind als in jenen des westlicheren Sachsens.

Nach Wahnschaffe und anderen Autoren, die sich mit Untersuchung von Löss verschiedener Gegenden befasst haben, soll die eckig splittrige Form der Quarzkörner für denselben charakteristisch sein. Um diese Erscheinung mit der fluviatilen Entstehung des Löss in Einklang zu bringen, beruft sich Wahnschaffe [1]) auf Untersuchungen Daubrées, welche gezeigt haben, „dass die Abrundung der Quarzkörner bei ihrer Fortbewegung im Wasser einzig und allein von ihrer Grösse abhängig ist. Sind die Quarzkörner so klein, dass sie im bewegten Wasser suspendirt bleiben, so tritt natürlich keine Abrundung ein. Dieselbe findet nur statt, wenn die Quarzkörner eine derartige Grösse besitzen, dass sie durch die Strömung nur noch am Boden fortgestossen und fortgerollt werden können. Nach Daubrée beträgt die Grösse der Quarzkörner, welche in schwach bewegtem Wasser noch schwimmen können, 0.1 mm im Durchmesser, aller Sand, der feiner ist, wird demnach ohne Zweifel eckig bleiben."

Die Richtigkeit dieser Erörterungen ist sicherlich nicht in Zweifel zu ziehen, allein auf den Meissner Löss können dieselbe keine Anwendung finden, da hier für die Form der Quarzkörner gerade das Gegentheil gilt, denn die-

---

[1]) F. Wahnschaffe, die lössartigen Bildungen am Rande des norddeutschen Flachlandes. Ztschr. d. D. G. Ges. 1886 S. 363.

selben sind vollkommen oder doch deutlich an den Kanten abgerundet, selten nur eckig-splitterig. In den meisten Fällen erweisen sich bei näherer optischer Prüfung die eckigen Fragmente farbloser Mineralsubstanz als Spaltungsstücke von Feldspath oder von farblosem Glimmer; übrigens zeigt auch die gut spaltbare Hornblende selten gerundete Form, während Rutil und Zirkon meist die walzenrunde Gestalt von Getreidekörnern angenommen haben. Die vollendete Abrundung der Quarzkörner geht bis zu den winzigsten Dimensionen herab, bis zu einem Durchmesser der Körner von 0,003 mm, also bei weitem unter die von Daubrée für Abrundung in Wasser aufgestellte Grenze. In Hinblick auf die Daubrée'schen Experimente müsste man also hieraus für den Meissner Löss schliessen, dass die Abrundung der Quarzkörner in einem specifisch leichteren Medium als Wasser erfolgt sei; als solches könnte aber nur die Luft in Betracht kommen. Bevor man jedoch diesen Schluss zieht, ist die Frage zu beantworten, welche Form besassen die Quarzkörnchen, ehe sie Bestandtheile des Löss wurden, als sie sich noch auf der secundären Lagerstätte d. h. im Geschiebelehme befanden?

Bei mikroskopischer Untersuchung des der Lösskörnung entsprechenden feinen Antheiles aus dem Geschiebelehm ergiebt sich denn, dass auch hier an den Quarzkörnchen unter 0.1 mm im Durchmesser bereits die runde Form vorherrscht.

Immerhin liegt doch noch ein gewisser gradueller Unterschied zu Gunsten des Löss vor; die Abrundung ist anscheinend durch die den Löss ablagernden Kräfte hier noch weiter geführt worden[1].

Ueber die Art der Vertheilung der Conchylien im Löss hat man auch gelegentlich Beobachtungen angestellt

1) Beobachtungen über die Form der Quarzkörner sind natürlich in einem geeigneten, durch Lichtbrechung vom Quarz möglichst abweichenden Medium d. h. einfach im Wasser vorzunehmen. Schon Klemm hat seiner Zeit gezeigt, welche Irrthümer die Unterlassung der richtigen Auswahl des Mediums zur Folge haben kann, indem z. B. die von Wichmann für authigene Bildungen des Stubensandes von Teutschenthal erklärten Turmaline nach Klemm bei Einlegung in Glyceringelatine deutlichste Spuren mechanischer Abrollung erkennen liessen. (Ztschr. d. D. G. G. 1882, S. 779.)

und Schlüsse aus denselben gezogen. Ich will hier zwei solcher Aeusserungen anführen.

1. eine solche von Lepsius. Dieser schreibt in seiner Geologie von Deutschland, I. Bd. 1. Lfg., S. 229: Die Anhäufung dieser Landschnecken an bestimmten Stellen im Löss, während dann wiederum grosse Flächen des Löss ganz frei von Schnecken sind, kann als ein Anzeichen dafür angesehen werden, dass die leeren abgestorbenen Schaalen zu Zeiten von den Hochfluthen des Rheines an diese Stellen zusammengespült wurden, gerade wie es noch heute geschieht. — —

2. eine solche von Wahnschaffe, welcher in seiner Beschreibung 2er Gehängelössablagerungen vom nördlichen Harzrande sagt:[1]) Dass die Schnecken in nächster Nähe gelebt haben müssen, beweist die Art ihres Vorkommens; sie sind nicht vereinzelt in der ganzen Ablagerung vertheilt, was erwartet werden müsste, wenn sie aus weiterer Entfernung durch fliessendes Wasser eingeschwemmt wären, sondern sind von den grössten bis zu den kleinsten Exemplaren auf einen verhältnissmässig kleinen Raume zu finden."

Auf eine ausdrückliche Wiederlegung der einen oder anderen dieser Schlussfolgerungen habe ich mich hier nicht einzulassen; ich glaubte nur constatiren zu sollen, dass zwei der angesehensten Vertreter der Theorie von der fluviatilen Entstehung des Löss hinsichtlich der aus der Vertheilung der Schnecken im Löss zu ziehenden Schlussfolgerungen sich in Wiederspruch befinden.

Naturgemäss wandte ich auch dieser Seite des Gegenstandes im Gebiete des Meissener Löss meine volle Aufmerksamkeit zu und konnte darüber folgendes feststellen: Am häufigsten finden sich die auch in den aussersächsischen Gebieten gewöhnlichen Arten, nämlich Helix hispida, Pupa muscorum und Succinea oblonga. An vielen Punkten des Gebietes ist der Löss jedoch, trotz vollkommen normaler Ausbildung absolut frei von diesen Lössschnecken (so z. B. in dem etwa 8 m mächtigen Aufschlusse der Ziegelei bei

1) Jahrb. d. kgl. preuss. geolog. Landesanstalt f. d. Jahr 1886, S. 257.

rothen Hause unfern Meissen und in demjenigen von Niedermeissa nach Jahna zu), an anderen Stellen erscheinen sie plötzlich in grosser Anzahl, so nördlich von voriger Lokalität bei Vogelgesang, besonders aber in den Lösswänden von Piskowitz (bei Lommatzsch), von Grosskagen und an anderen Orten, jedoch niemals schichtweise angereichert, sondern gleichmässig vom Liegenden bis zum Hangenden, also durch die ganze Ablagerung der betreffenden Lokalität vertheilt. Die drei angeführten Conchylienarten sind, wo man Schnecken in Meissner Löss antrifft, fast immer vergesellschaftet. Zuweilen fehlt jedoch die eine oder die andere Art. Bei Piskowitz kommen Pupa muscorum, Helix hispida und Succinea oblonga in gleicher Häufigkeit vermischt vor, ebenso bei Grosskagen. Etwa nur $^1/_2$ Kilometer südlich hiervon fehlt im Löss zwischen Nimtitz und Käbschütz Pupa muscorum und Helix hispida vollkommen. Im Löss des Höhepunktes bei Zscheila fehlt Helix hispida fast vollständig, während neben Pupa muscorum gleich häufig, aber lediglich in kleineren Individuen als gewöhnlich Succinea oblonga vorhanden ist. Eine ähnliche Beobachtung machte A. Jentzsch[1]) im Meissner Gebiete, indem derselbe im Löss bei Priesa an einer Stelle Helix hispida gleich häufig fand mit Succinea oblonga, während kaum 100 Schritt davon fast nur die letztere Schnecke aufzufinden war. Eine derartig ungleichmässige Verbreitung dieser allerhäufigsten Lössconchylien nach Art und Zahl, ihr vollständiges Fehlen an einer Stelle, das massenhafte Auftreten an einer nicht weit davon entfernten Stelle in gleichmässiger Vertheilung von unten bis oben — diese Thatsachen scheinen mir doch zu beweisen, dass jene Conchylien nicht durch Hochfluthen von fernher eingeschwemmt wurden, sondern dass sie da, wo sie jetzt im Löss sich finden oder doch ganz in der Nähe, lebten und ihre günstigsten Lebensbedingungen fanden.

Die Gestaltung der betrachteten Lösshochflächen ist keine durchaus plateauartige, vielmehr häufig flachwellig. Zuweilen begegnet man unerwartet auf dem

---

1) A. Jentzsch. Ueber das Quartär der Gegend von Dresden sowie über die Bildung des Löss im Allgemeinen. Ztschr. f. ges. Naturw. Halle 1872. 5. 80.

Plateau flachen Diluvialkiesbuckeln, die nur von einer dünnen Lössschicht überzogen sind, während nur wenige hundert Meter davon der Löss Mächtigkeiten bis zu 8 und 10 m. erreicht. Daraus ergiebt sich, dass die Mächtigkeit des Löss mit den Unebenheiten des Untergrundes wechselt, welchen dieser durch seine Ablagerung zwar bei weitem nicht auszugleichen, aber doch erheblich abzuschwächen vermochte.

Die speciellen Lagerungs- und Verband-Verhältnisse des Löss in Bezug auf seinen Untergrund sind mannigfacher Art und wechseln zwischen den beiden Extremen einer überaus innigen Vermischung des Untergrundmaterials mit dem Löss innerhalb einer verschieden mächtigen Zone einerseits und dem vollkommen scharfen Abschneiden des Löss gegen den Untergrund andererseits. Das letztere Lagerungsverhältniss scheint sich, wenn auch nicht immer, da zu finden, wo der Untergrund aus festgelagertem Sand und Kies sich zusammengesetzt. Sobald das Liegende aber aus anstehendem, in seinen obersten Theilen zu Schutt verwittertem Gestein besteht, dann stellt sich fast stets die mehr oder weniger breite Vermischung ein.

Als besonderes Beispiel für diesen Fall möge ein Profil dienen, welche sich in dem südlichen Steinbruche am rechten Gehänge des Grutzschenbaches bei Neu-Mohlis (Sektion Meissen) darbietet. Horizontal plattiger Porphyrit wird nahe der Plateaukante in etwa 190 m Meereshöhe von typischem Löss überlagert. Der Porphyrit bildet in seinem Ausgehenden einen lockeren groben Schutt; zwischen diesem ist der feinmehlige Löss, alle Fugen und Zwischenräume ausfüllend, eingedrungen. Die Vermischungszone zwischen Löss und Porphyritschutt ist etwa 0.1 m stark. Die Fragmente des Porphyrit, welche in ihren Dimensionen zu ganz feinem Grus herabgehen, sind vollkommen scharfkantig, so wie sie direkt aus dem Verwitterungsprocess hervorgehen. In den oberen Theilen der Vermischungszone stellen sich seltene Quarzgerölle sowie Feuersteinfragmente ein. Jede Spur einer Steinsohle, wie man sie z. B. im nördlichen Sachsen und in der Umgegend von Halle zu sehen bekommt, fehlt aber. Die Quarzgerölle sind allem Anscheine nach in die oberen Theile des von Löss durchdrungenen

Gesteinschuttes durch lokale Verschwemmung gelangt und gehörten jedenfalls der etwa 500 m von diesem Aufschlusse aus dem Löss emportauchenden Diluvialkiesablagerung an. Dieses Profil stellt einen Typus dar für die Lagerung des Löss auf zerrüttetem Felsgestein, einen Typus, der sich bis auf die Beimischung von Quarzgeröllen, die auch fehlen können, sehr oft wiederholt.[1])

Dass die Beimengungen grober Bestandtheile im Löss immer nur auf örtlichen Einschwemmungen beruhen und so die Analoga darstellen zu den durch v. Richthofen aus dem chinesischen Löss beschriebenen Schuttstreifen, welche ihren Ursprung nehmen an den mit Schutt bedeckten Berglehnen, an welche der Löss sich anlegt, das lehren einige schöne Profile aus dem Meissner Lössgebiete, z. B. diejenigen am Eichberge nordwestlich von Priesa bei Lommatzsch. Der Eichberg und dessen nordwestlich nach Wachtnitz zu gestreckte zungenartige Verlängerung, der Lange Berg, stellen einen Rücken dar, welcher, wie die Aufschlüsse an der ganzen Nord- und Südwestseite beweisen, in seinem Untergrunde aus Pechstein, vorwiegend aber aus dem mit diesem innig vergesellschafteten, äusserst charakteristischen Hornsteinporphyr besteht. Darüber liegt an der Südwestseite eine wenig mächtige, stellenweise sogar fehlende Diluvialkiesablagerung, welche jedoch nach Osten und Nordosten zu mächtiger wird, unter der Lössbedeckung eine nahe im Niveau des Plateau liegende selbstständige kleine Kuppe bildet, an der Nordseite des Eichberges aber wiederum fast vollständig fehlt. Das Ganze ist mit einer bis 8 m mächtigen Lössdecke überzogen, welche besonders an der südlichen Seite des Eichberges durch ein System sich vielfach verzweigender schluchtenartig enger Thälchen, z. Th.

1) Das gleiche Verbandsverhältniss zwischen Löss und liegendem Felsuntergrund beobachtete Nehring bei Thiede (Neues Jahrb. f. Min. u. Geol. 1879 I. Bd. II, Heft), indem er berichtet:

„Ich habe dort häufig solche Stellen beobachtet, an welchen es schwer war zu sagen, wo der Gyps resp. seine in Verwitterung begriffene äussere Rinde aufhörte und wo die Quartärablagerungen anfingen, so allmählich ging das Material in einander über. Von Hochwasserfluthen war dieses Material sicher nicht hergeführt.

bis auf den Pechsteinporphyr, z. Th. nur bis auf den diluvialen Untergrund durchnagt ist. In einer dieser nordwärts, also genau nach dem Scheitel dieses flachen Eichbergbuckel gerichteten Schluchten beobachtet man nun folgendes Profil:

Unter 3,5 m typischem Löss mit vereinzelten Lössschnecken und zahlreichen Lösskindeln, mit schön pfeilerförmiger vertikaler Absonderung, folgt ein etwa 0,3 m mächtiger Streifen lockeren Schuttes von hasel- ja wallnussgrossen, schneidend scharfkantig, eckig splitterigen Hornsteinporphyrfragmenten vermischt mit vereinzelten Quarzgeröllen. Die Zwischenräume der Porphyrbruchstücke sind mit gleich typischem sandfreiem Löss erfüllt, wie derselbe bis zur Oberkante des Aufschlusses, mit welcher zugleich das Plateau beginnt, ansteht. Unter dem Schuttstreifen folgt nochmals 1.2 m typischer Löss, darunter Diluvialkiss- und Sand, anscheinend scharf abschneidend und ohne ersichtliche Vermischung mit Löss. Der in seinem Aeusseren, wie gesagt, sehr characteristische Hornsteinporphyr ist genau derselbe, wie er an der ganzen Nordseite des Berges zu Tage tritt. Dieses Profil lässt doch sicherlich nur folgende Erklärung zu. Der Gipfel des Eichberges war noch frei von Löss, während sich derselbe am südlichen flachen Hange bereits bis zu einer Mächtigkeit von mindestens 1,2 m angesammelt hatte. Dann erfolgte von Nord, also vom Gipfelpunkte her eine örtliche Einschwemmung des kleinstückigen Porphyrschuttes, der in seinen Ausgehenden mit Resten einer Diluvialkiesbedeckung vermischt war. Zuletzt wurde das Ganze weiter mit Löss bedeckt.

In einem zweiten Aufschlusse, etwa nur 200 m vom vorigen entfernt, aber in einem etwas über 10 m tiefer gelegenen Niveau, wo die Lössdecke bereits 8 m Mächtigkeit erreicht, hat gleichfalls eine lokale Einschwemmung in den Löss, aber nicht von Norden, sondern von Osten her stattgefunden, wo der ältere Untergrund aus Sand und Kies besteht, welcher an der Stelle der Vermischung mit dem Löss auch einige eckige Fragmente des oben erwähnten Hornsteinporphyres führt.

Aus diesen beiden nahe bei einanderliegenden Profilen geht offenbar hervor, dass hier die Einschwemmung gröberer

Bestandtheile in den Löss ganz lokal sich äusserte, indem sie innerhalb eines verhältnissmässig kleinen Raumes notorisch von zwei Seiten her erfolgte, also auch nur auf ganz lokal wirkende Ursachen zurückgeführt werden kann, wie wir sie uns etwa nur im Gefolge vorübergehender starker Regengüsse, aber nicht einer allgemeinen grossen Hochfluth vorstellen können.

Indem wir uns nun am südlichen Rande der norddeutschen Tiefebene, d. h. im Gebiete von Sachsen, weiter über die allgemeine Verbreitung des Löss nach seiner Höhenlage orientieren, finden wir zunächst Angaben von Wahnschaffe hierüber zu berichtigen. Derselbe giebt an,[1]) dass in Sachsen typischer Löss bis zur Höhe von 600 pr. Decimalfuss, also noch nicht ganz 200 m hoch hinauf gehe. Thatsächlich liegt aber die Höhengrenze für den typischen Löss in Sachsen nahe bei 300 m, nämlich bei 280 m oder etwa 900 pr. DF. Der Satz Wahnschaffe's[2]), dass diejenigen lössartigen Lehme, welche von 600 bis 750 F. im Gebirge verbreitet sind, als Abschwemmungsgebilde des Verwitterungsschuttes der Gebirge oder diluvialer Lehme aufzufassen seien, ist also schon durch die Verbreitung des typischen Lösses widerlegt, erscheint aber noch bei weitem unrichtiger, wenn wir die Höhenverbreitung der modificirten lössartigen Ablagerungen in's Auge fassen. Wenn man in Sachsen aus dem normalen Lössgebiet nach Süden zu, also in's Gebirge ansteigt, so beobachtet man überall, wie etwa in einem Niveau zwischen 250—300 m der Löss allmählich seine typische Beschaffenheit und besonders seinen Kalkgehalt verliert.[3]) Man steigt höher, immer findet man noch

1) F. Wahnschaffe, Die lössartigen Bildungen am Rande etc. Seite 358 und 366.

2) l. c. S. 367.

3) Das allmälige Verschwinden des Kalkes aus dem Löss nach dem Gebirge zu und das beständige Fehlen des Kalkes in den meist nur 2 m mächtigen Lösslehmen des Gebirgsplateau's selbst ist sicherlich eine Auslaugungserscheinung. Auch Wahnschaffe berichtet (Mitth. über Quartär am Nordrande des Harzes, Ztsch. D. G. G. 1885, S. 904), dass in den von ihn untersuchten Lösslehmen am Harzrande die Entkalkung besonders rapide Fortschritte gemacht habe und häufig bis zu einer Tiefe von 1,5 m vorgedrungen sei. Vgl. auch S. 340.

die flachen Höhen mit lössartigen Lehmen überzogen, die, wie eben die direkte Beobachtung lehrt, mit den typischen Lössablagerungen in zweifellos continuirlichem Zusammenhange sich befinden, indes in ihrem Habitus sich immer mehr von normalem Löss entfernen und zwar, was besonders auffällig ist, dadurch, dass die Korngrösse nicht zu- sondern abnimmt. Und so gelangt man auf das Freiberger Gneissplateau, wo in einer Höhe von etwa 400 m diese lössartigen Höhenlehme noch beträchtliche Areale einnehmen. In physikalischer Hinsicht ist besonders auffällig ihr verschiedenes Verhalten gegen Wasser, denn während der normale, gelbbraun gefärbte, mürbe Löss den günstigsten Grad von Durchlässigkeit für Wasser besitzt, ist diese seine erzgebirgische Modification, der Lösslehm, schwer durchlässig. Die Areale desselben neigen bei einigermassen erschwertem Abfluss der Meteorwässer zur Versumpfung und stellen in agronomischer Hinsicht einen trägen kalten Boden dar, in welchem die Luftcirculation stark gehemmt ist, so dass im Verlaufe der Zeit sich beträchtliche Mengen von Eisenschuss in erbsengrossen Graupen ausschieden. Mit der Bildung desselben wurde aber der Boden selbst entfärbt und nahm dadurch eine weisslichgraue Färbung an.

Obwohl sich sonach dieser Lehm schon durch Lagerung, Farbe, Korngrösse, vor allem durch seinen engen geologischen Zusammenhang mit dem typischen Löss aufs Schärfste von den Verwitterungslehmen des Gebirges unterscheidet und damit seine Selbständigkeit diesen letzteren gegenüber documentirt, so wurde doch auch noch versucht, um nach jeder Seite hin Klarheit zu schaffen, die Abstammung dieses Lösslehmes des Gebirges vom glacialen Diluvium durch directe petrographische Bestimmnng zu ermitteln. Bei dieser Untersuchung leitete mich folgende Erwägung, Wenn dieser Höhenlehm auf irgend eine Weise durch Verwitterungsvorgänge aus dem Grundgebirge dieses Gebietes, welches ausschliesslich aus Gneis besteht, hervorgegangen wäre, wie Wahnschaffe annimmt, so müssten doch in demselben alle jene charakterischen, etwas schwereren Verwitterungsrückstände anzutreffen sein, wie sie jeder

notorische Gneisslehm des Freiberger Gebietes darbietet, also vor allem massenhafte scharfbegrenzte Zirkone und opake Erzkörnchen, während rundliche Apatite und Fragmente grüner Hornblende überaus selten sind. Eine solche Zusammensetzung des schweren Rückstandes dieser Gneisslehmbildungen folgt naturgemäss daraus, dass das Gneissgebiet nördlich von Freiberg überaus monoton, besonders arm an Amphiboliteinlagerungen ist.

Der Lösslehm aus diesem Gebiete, nämlich vom Plateau bei Heida, nördlich von Freiberg wurde nun mit Hilfe der Thoulet'schen Flüssigkeit gesaigert und der bei einem spec. Gewicht von etwa 3,1 fallende Antheil dieses Lösslehmes untersucht. Da zeigte sich denn ein Bild von geradezu kaleidoskopartiger Buntheit: neben Zirkon, der aber untergeordnet auftritt, zahlreiche gesättigt gelbbraune Rutilkörner, zahlreiche verschieden grün gefärbte Hornblenden, ferner Epidot und dazu andere verschiedenartig gefärbte Mineralkörner, deren directe Identificirung nicht gelang, auch nicht nöthig war. Dieses Bild ist also nicht im entferntesten zu vergleichen mit demjenigen, welches wie gesagt, die schweren Rückstände der ächten Gneisslehme dieses Gebietes liefern. Eine zum Verwechseln gleiche buntfarbige Combination von Mineralkörnchen erhielt ich dagegen, wenn jener etwa der gleichen Korngrösse dieses Lösslehmes entsprechende Antheil des ächten glacialen Geschiebemergels bei Leipzig der gleichen Saigerung mit Hilfe der Thoulet'schen Flüssigkeit unterworfen wurde. Die Uebereinstimmung beider Producte, desjenigen aus dem Lösslehm von Heida und jenes aus dem Geschiebemergel von Eutritzsch bei Leipzig ist eine so vollkommene, dass nur das sofortige Etiquettiren der Präparate vor Verwechselung schützt.

Dieser modificirte Höhenlöss zeigt aber noch weitere Eigenthümlichkeiten. Wenn man lediglich nach dem Augenscheine urtheilt, so ist man geneigt seine compactere Beschaffenheit und die Eigenschaft, das Wasser bei Weitem schwerer durchzulassen, als der normale Löss, auf einen beträchtlich höheren Thongehalt zurückzuführen. Eine chemische Analyse, wie sie mein Freund Prof. R. Sachsse durch-

zuführen die Güte hatte, lieferte dagegen das überraschende Resultat, dass, von dem Kalkgehalte abgesehen, dieser schwer durchlässige Lösslehm und der normale Löss die gleiche Zusammensetzung besitzen.

	1. Lösslehm von Heida.	2. Entkalkter Löss von Meissen.[1])
Kieselsäure	79,27	78,16
Thonerde	10,54	10,17
Eisenoxyd	2,32	2,83
Kalk	0,62	0,80
Magnesia	0,53	0,72
Kali	2,40	2,58
Natron	0,96	1,14
Wasser	2,77	3,71
	99,41	100,11

Das physikalisch ungünstige Verhalten des ersteren, seine Schwerdurchlässigkeit beruht sonach keineswegs auf stärkerer Beimischung von Thonsubstanz, sondern ist darauf zurückzuführen, dass die zusammensetzenden Mineralpartikelchen, insbesondere die Quarzkörner sich im Lösslehme in einem feiner staubartigen Zustande befinden als im Löss.

Diese Erscheinung der Verfeinerung des Kornes der Lössbildungen, also der Uebergang von normalem Löss in Lösslehm, wiederholt sich aber überall in Sachsen, wenn man die Lössbildungen nach dem Gebirge zu verfolgt. Sollte diese Erscheinung nicht überhaupt eine allgemeinere Verbreitung am Rande der norddeutschen Tiefebene haben? Für die Randgebiete des Harzes dürfte das sicherlich zutreffen, da Wahnschaffe selbst berichtet, dass sein typischer Bördelöss nach dem Harze zu in thonige „lössartige Lehme übergehe.[2])“

1) Vgl. A. Sauer; Erl. zur geol. Specialkarte des Königreichs Sachsen Section Freiberg S. 89 und Section Meissen S. 128. — ferner R. Sachsse, Lehrbuch der Agrikulturchemie, Leipzig 1888. S. 360.

2) F. Wahnschaffe. Mittheilungen über das Quartär am Nordrande des Harzes, Ztschr. d. D. G. G, 1885 Seite 904. An dieser Stelle beschreibt Wahnschaffe auch lössartige Lehme, die mehr oder minder reichlich mit Flussschotterbestandtheilen vermischt sind und daher als „Schotterlehme“ bezeichnet werden. Dieselben sollen in engem geologischem Verbande mit dem Bördelöss stehen, sonach äquivalente Bildungen des letzteren darstellen. Auch aus Sachsen sind mir von zahlreichen Punkten ähnliche Schotterlehme bekannt

„Der etwas thonigere Charakter dieser lössartigen Bildungen am Harzrande, schreibt Wahnschaffe, erklärt sich aus der reichlicheren Vermischung des Schlammes mit den Verwitterungsproducten der dort anstehenden Gesteine". Eine Untersuchung ad hoc liegt jedoch nicht vor. Es ist aber wohl nicht gewagt, hier eine analoge Erklärung des scheinbar thonigeren Charakter dieser höher gelegenen Harzer Lösslehme anzunehmen, wie sie für die nämlichen Vorkommnisse in Sachsen sich auf Grund directer Untersuchung ergeben hat.

Wenn man sich aus dem typischen Lössgebiet Sachsens landabwärts bewegt, beobachtet man gleichfalls Veränderungen in der Beschaffenheit des Löss, doch vollziehen sich diese gerade im entgegengesetzten Sinne, die Korngrösse nimmt nicht, wie nach dem Gebirge hinauf, ab, sondern mehr und mehr zu. Der im normalen Löss nur versteckt entwickelte feinsandige Charakter wird immer deutlicher, man gelangt so zu einer Ausbildung, die man bereits als als Lösssand bezeichnen muss. Dieser aber geht zuletzt in reinen Sand über. Der geologische enge Verband des normalen Löss mit diesen Lösssanden ist ebenso sicher und unbestreitbar wie jener mit dem Lösslehm des Gebirges. Lösslehm, typischer Löss und Lösssand[1]) stellen so von Süd nach Nord auf einander folgend eine untrennbare einheitliche Formation dar. Wenn schon auf unseren Specialkarten eine Trennung dieser drei Abänderungen des Löss und zwar hauptsächlich in agronomischen Interesse ausgeführt wurde, so ist dazu zu bemerken, dass ihre Abgrenzung auf grosse Schwierigkeiten stösst und man im Felde

---

geworden. Doch liess sich hier deren Charakter als ächter jüngerer Gehängebildungen entstanden durch lokale Vermischung mit unterlagernden älteren Flussschotter immer leicht erkennen. Die sächsischen Geologen haben niemals daran gedacht, derartige Schotterlehme für gleichwerthig mit dem Plateaulöss anzusehen.

1) Das durch die Gleichaltrigkeit bedingte Nebeneinander dieser drei Glieder der Lössformation schliesst naturgemäss nicht aus, dass nicht auch lokal ein gewisses Uebergreifen stattfindet, so dass dann der Sand und sandige Löss nicht blos in horizontaler Richtung, sondern auch nach oben hin in typischen Löss übergehen. Beispiele hierfür bieten die Aufschlüsse im „heiligen Grunde" bei Meissen.

oft genug unsicher ist, ob man beispielsweise ziemlich breite Streifen noch zum Löss oder schon zum Lösssand zu ziehen hat oder es nicht angemessen wäre, noch eine besondere Uebergangszone von sandigem Löss auszuscheiden.

Die Aufeinanderfolge der drei die Lössformation in Sachsen bildenden Zonen ist also eine derartige, dass die gröberen und gröbsten Abstufungen unmittelbar an das Tiefland angrenzen, nach dem Gebirge zu die Lössbildungen mehr und mehr an Feinheit zu nehmen bis sie, z. B. im Erzgebirge selbst, in Höhen bis zu 400 m einen solchen Grad staubähnlich feiner Beschaffenheit erlangen, dass man versucht ist, ihnen stark thonige Beimengungen zuzuschreiben. Diese gesetzmässige Anordnung ist unbedingt der Ausdruck eines bestimmten Saigerungsprocesses und auch die Frage, welcher Art dieser war, dürfte nach meiner Ansicht nicht schwierig zu beantworten sein. Wenn die glacialen Schmelzwässer durch den Rand des nordischen Inlandeises aufgestaut, wirklich das mächtige Becken bildeten, in welchem sich der Löss ablagerte, so wäre doch zu erwarten, dass je weiter nach dem Beckentiefsten zu, das im nördlichen Sachsen mindestens 300 m mass, sich die Lösssedimente mehr und mehr verfeinerten. Gerade das Gegentheil ist aber der Fall. Die Theorie von der fluviatilen Entstehung des Löss in der norddeutschen Tiefebene bringt uns hier also von Neuem in Widerspruch mit der thatsächlichen Beobachtung. Vom Standpunkte der von Richthofen'schen äolischen Theorie ist die geschilderte Aufeinanderfolge der Lössablagerungen selbstverständlich, ja nothwendig; die durch den Wind aufgearbeiteten, unter Mitwirkung von Frost gelockerten Bestandtheile der Geschiebelehmoberfläche wurden nach Massgabe ihrer Korngrösse abgelagert, die gröberen und gröbsten am Rande des Berglandes, während der feinste Staub weit hinauf in das Gebirge getragen wurde.

Was nun die Altersbeziehungen der Lössablagerungen zu dem übrigen Diluvium betrifft, so stimmen, wie das Wahnschaffe mit Recht hervorhebt, alle Beobachtungen aus dem Gebiete norddeutscher Lössablagerungen darin überein, dass der Löss stets die oberste Deckschicht des Dilu-

viums bildet, also das jüngste Glied des gesammten Diluviums darstellt. „Er liegt entweder direkt auf anstehendem Gestein oder auf Sanden und Granden des unteren Diluviums, oder falls diese fehlen, wie das z. B. theilweise in Sachsen der Fall ist, direkt auf dem darunter folgenden Geschiebemergel, der bisweilen jedoch nur als Steinsohle vorhanden ist."[1]) Nach Wahnschaffe ist diese Steinsohle aus der Zerstörung des Geschiebemergels durch die glacialen Schmelzwässer hervorgegangen. Wenn aber dem so wäre, so müsste man doch, soweit die Thätigkeit der glacialen Schmelz- und Stauwässer reichte, oder mit anderen Worten, im ganzen Gebiete der Lössbedeckungen dieser Steinsohle in mehr oder minder deutlich erhaltenen Spuren begegnen. Beginnen wir unsere Umschau mit den höchst gelegenen Lösslehmen des Gebirges, so finden wir dieselben überall dem Verwitterungsschutt der Gesteine direkt aufliegen, an der Grenze findet dadurch, dass dieser feinste Lösslehm in alle Zwischenräume des Schuttes eindringt, ein allmählicher Uebergang statt, nirgends aber finden wir irgend welche Spuren von Abräumung oder Ausebenung durch Wasser; wir gelangen nordwärts schreitend wiederum in das Gebiet des normalen Löss, für welchen die oben beschriebenen Profile bezüglich der Lagerungsverhältnisse gelten, in denen wir aber gleichfalls eine Steinsohle vermissen und es fehlen auch hier in dem grösseren, höher gelegenen Theile des typischen Lössplateau jegliche Anzeichen dafür, dass unmittelbar vor oder mit der Ablagerung des Löss eine allgemeine Aufbereitung des Untergrundes durch Wasser stattgefunden habe. Erst etwa im Niveau von 150 m, z. Th. auch ein wenig höher, stellt sich an der Basis des Löss die überaus charakteristische Steinsohle ein. Dieselbe treffen wir von jetzt fast überall verbreitet an. Auch da, wo der Löss über dem Geschiebelehm, gegenwärtig wenigstens, fehlt, zeigt der letztere in seinen obersten Theilen jene charakteristische Anreicherung an den meist widerstandsfähigsten Geschieben des nordischen Diluviums, welche in dieser obersten sandigen Deckschicht oft so nahe

1) F. Wahnschaffe, Die lössart. Bildungen etc. Seite 358.

bei einander liegen, dass sie eine Art Pflaster bilden. Während also einerseits die Lössablagerungen das Gebirgsplateau bis zu Höhen und 400 m bedecken, beginnt andererseits die Verbreitung der Steinsohle erst mit einem Niveau von etwa 150—180 m, darüber hinaus fehlt in Sachsen jede Andeutung derselben. Daraus folgt aber doch unbedingt, dass sie der ausschwemmenden Thätigkeit einer glacialen Stauflut ihre Entstehung nicht verdanken kann, die doch solcherlei Spuren soweit oder nahe soweit als die Lössablagerungen reichen, hinterlassen haben müsste. Gegen eine solche Annahme spricht aber schliesslich auch die Beschaffenheit der Steinsohle selbst. In derselben finden wir bekanntlich auch die viel besprochenen Kantengeschiebe. Dieselben sind lediglich in der obersten Deckschicht des älteren Diluviums, jedoch nicht bloss, ja nicht einmal am schönsten im Bereiche der Lössablagerungen, sondern durch die ganze norddeutsche Tiefebene verbreitet, mag das ältere Diluvium aus unterem oder oberem Geschiebemergel oder aus Sand und Kies bestehen, immer sind die Kantengeschiebe auf die oberste Deckschicht desselben beschränkt.[1]) Das Eigenthümliche der Form dieser Geschiebe besteht bekanntlich darin, dass sie zumeist nur auf einer Seite eine irgend wie gestaltete kantige Begrenzung, vielfach eine niedrig 3seitig pyramidale Zuschärfung besitzen; zuweilen zieht sich auch nur eine Kante gleich einem schartigen Grate über das Geschiebe oder dasselbe ist mit zahlreichen Gruben bedeckt; sehr häufig zeigt die entgegengesetzte Seite des Geschiebes nichts als die übliche flache Rundung.

Ueber die Entstehung dieser Kantengeschiebe, nach der indess nicht gerade häufigen Form, auch Dreikanter benannt, hat man die verschiedensten Vermuthungen aus-

---

1) Wesentlich den Bemühungen meines früheren Collegen Dr. O. Herrmann in Leipzig ist der Nachweis der hier skizzirten Art der Verbreitung der Kantengeschiebe im sächs. Diluvium zu danken, ohne dass derselbe jedoch bisher daraus irgend welche Schlussfolgerungen für die Entstehung der Kantengeschiebe oder der Deckschicht gezogen hätte.

gesprochen. Zuletzt äusserte sich Berendt[1]) darüber. Derselbe glaubt, dass die glacialen Schmelzwässer die im Sande an- und aufeinander liegenden Geschiebe in lang andauernder, rüttelnder Bewegung erhielten und so eine gegenseitige Abschleifung der Geschiebe bewirkten.

So einleuchtend auch im ersten Augenblicke diese Berendt'sche Erklärung erscheinen mag, so erweist sich dieselbe als unzureichend bei eingehender Untersuchung, denn sie lässt sich weder mit einer gewissen Beschaffenheit der Oberfläche der Kantengeschiebe, noch mit der Art ihrer Verbreitung im Diluvium in Einklang bringen.

Hinsichtlich des ersteren Punktes ist zu erwähnen, dass die Oberfläche des angeschliffenen Theiles der Geschiebe, von einer nicht gar seltenen narbig-grubigen Beschaffenheit abgesehen, oft auch noch andere Skulpturen aufweist, Skulpturen, die sich unschwer als der Ausdruck von Struktur- und Härtedifferenzen innerhalb des Geschiebes selbst zu erkennen geben. So zeigen sich z. B. parallele Rillen und Furchen, wenn das Material des Geschiebes etwa ein geschichteter lagenweiser härterer und etwas weniger harter Quarzit ist, oder es besitzt auf den Flächen seiner pyramidalen Ausbildung kleine warzenförmige Erhöhungen, wenn die Gesteinsmasse des Geschiebes härtere rundliche Concretionen enthält. Bei der Annahme einer gegenseitigen Abschleifung der Geschiebe sind aber diese Erscheinungen unmöglich.[2])

Wenn ferner die Berendt'sche Erklärung zuträfe, so wäre die grösste Häufigkeit der Kantengeschiebe in jenen rückenartigen Geschiebeanhäufungen zu erwarten, die man als Rückzugs- oder Endmoränenbildungen zu deuten mit

---

1) G. Berendt, Geschiebe-Dreikanter oder Pyramidalgeschiebe. Jahrb. d. kgl. preuss. geol. Landesanstalt für 1884. Berlin 1885. S. 201—10 nebst 1 Tafel.

2) Auch A. Heim, welcher nach J. Walther's unten mitgetheilten Entdeckungen die Kantengeschiebe der norddeutschen Tiefebene für Wirkung von Sandanblasungen erklärte, ist dieses wichtige Argument gegen die Berendt'sche Erklärung entgangen. Vgl. A. Heim. Ueber Kantergeschiebe aus dem norddeutschen Diluvium. Vierteljahrsschr. d. Zür. naturf. Ges. 1888.

gutem Grunde Veranlassung hat. Diese dem Geschiebelehm maulwurfshaufenähnlich aufgesetzten Hügelreihen, welche in ihrem Innern aus einer chaotischen Anhäufung groben und feineren, dicht auf einander gepackten Materiales nordischen Ursprunges bestehen, diese vor dem Rande des abschmelzenden Inlandeises aufgehäuften Geröllmassen wären doch unbedingt die günstigste Bildungsstätte für Kantengeschiebe im Berendt'schen Sinne gewesen. Und doch trifft man im Innern dieser aus rein nordischem Materiale bestehenden Geröllanhäufungen, wie man sie in der Leipziger Gegend vielfach gut studiren kann, nicht ein einziges Kantengerölle, vielmehr, gleichwie in der Deckschicht des Geschiebelehmes, nur auf die obersten äusseren Theile dieser Rücken beschränkt.

Den Schlüssel zu einer richtigen, in jeder Beziehung befriedigenden Erklärung bieten uns dagegen Beobachtungen, die im Jahre 1887 von Dr. Joh. Walther in der Galalawüste gemacht wurden. In einem kurzen, der math.-phys. Klasse der kgl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften eingesandten Bericht schreibt Joh. Walther mit Bezug auf seine Entdeckung über die Entstehung von Kantengeschieben in der Galalawüste (S. 134—136) folgendes. „Am 28. April verliess ich zu Kameel das Lager, um die Verbreitung der Crinoidenbank nach Süden festzustellen, kam in ein Uadi, wo verdorrte Salsulabüsche und Geröllablagerungen andeuteten, dass hier einstmals Wasser geflossen sei, allein die Vertheilung der Gerölle im Rinnsal liess erkennen, dass die Wasserführung desselben überaus unregelmässig erfolgt sein müsse. Das heutige Rinnsal war etwas eingeschnitten in ein älteres Geröllager, welches auf einen früher grösseren Wasserreichthum dieses Uadi's hindeutet. Da in jener Gegend am 5. April bedeutende Regengüsse niedergegangen waren, so trugen alle Gerölle des inneren kleinen Rinnsales die Spuren der transportirenden Thätigkeit des Wassers. Sie waren in Folge dessen gerundet, aber doch rauh anzufühlen und entbehrten durchaus jenes höchst charakteristischen speckigen Glanzes, welchen das Sandgebläse der Chamsinstürme fast allen Gesteinen in der Wüste giebt."

„Im Gegensatz zu diesen jüngst vom Wasser neu bearbeiteten Geröllen waren diejenigen der älteren Kiesablagerungen an den Gehängen des Uadi schon geraume Zeit vom Wasser nicht mehr bespült worden, denn oberflächlich trugen sie alle die Politur von Seiten des Flugsandes. Gerölle, welche nur zur Hälfte aus dem sandigen Zwischenmittel herausragten, waren in ihrer unteren Hälfte gerun-

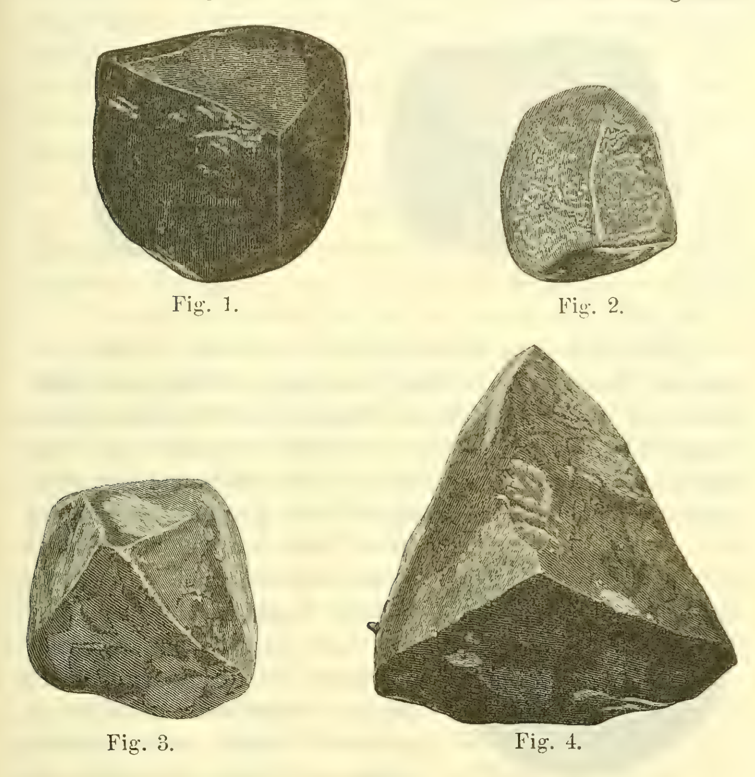


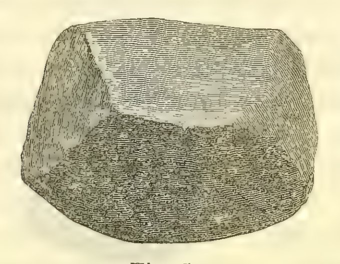
Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

det, aber rauh und nur soweit vom Sande polirt, als sie aus der Erde herausschauten. Ich hatte diese Erscheinung auf meinen Reisen durch die Sinaiwüsten schon mehrfach beobachtet, allein hier fiel mir ein Charakterzug an den Geröllen auf, den ich bis dahin noch niemals gesehen hatte. Viele vom Sande polirten Gerölle von hartem, klingendem Kalkstein zeigten nämlich mehr oder minder deutliche Kanten auf ihrer Oberfläche. Bald waren dieselben nur

angedeutet, bald so scharf ausgeprägt, dass man einen Carchariaszahn vor sich zu haben meinte.“

„Ich verfolgte das Uadi eine Strecke lang, bis zu seiner flachen Ausmündung in die weite Wüstenebene und fand überall dieselben Facetten an den Kalkgeröllen, durchweg aber nur an den von Sand polirten, nie an den vom Wasser gerollten Stücken.“



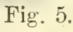


Fig. 5.



Fig. 6.

„Bei Verfolgung dieser Entdeckung hatte ich mich von meinem Wege verirrt, dazu trat gegen Mittag ein Sandsturm ein und da ich keine Nahrungsmittel mitgenommen, musste ich die interessante Lokalität verlassen und nach dem Lager zu gelangen suchen. Nach zweistündigem Wandern erreichte ich das Hauptthal der Gegend, das eigentliche Uadi Arabah, in dem die Zelte aufgeschlagen waren. Zu meiner Freude fand ich auch hier auf den flachen Schotterterrassen an den Gehängen des Thales dieselben oberflächlich polirten Gerölle und wiederum waren auf vielen derselben deutliche Kanten angeschliffen. Am Nachmittag war der Sandsturm so stark, dass das eine Zelt umgerissen wurde, das andere aber von 12 Beduinen gehalten werden musste, um es vor dem gleichen Schicksale zu bewahren. Jetzt bot sich die beste Gelegenheit zu beobachten, wie die Sandwolken über die Gerölle dahinzogen und dieselben polirten. An manchen vorher sandfreien Stellen war fusshoch der feine Quarzsand aufgeweht und überall

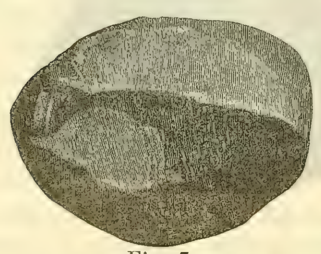


Fig. 7.

wirbelte er schleifend zwischen den Geröllen. Von Bedeutung für die Entstehung der Kanten schien mir zu sein, dass die Gerölle nahe bei einander lagen, indem dadurch Hindernisse und Interferenzstreifen geschaffen wurden für die Bewegung des wirbelnden Sandes. — Noch besonders ist darauf hinzuweisen, dass eine Anzahl der deutlichsten Kantengerölle nur mit ihrer oberen Hälfte aus dem Boden herausragten und nur hier die abgeschliffenen Kanten zeigten, während die untere, von Erde bedeckte Hälfte keinerlei Kanten erkennen lässt und völlig der Sandpolitur entbehrt."

Um eine direkte Vergleichung zu ermöglichen, so wurden Abbildungen dieser recenten Kantengeschiebe nach Walther auf S. 347 und solche von Kantengeschieben der norddeutschen Tiefebene nach Berendt auf Seite 348 vereinigt.

Wer möchte angesichts der überraschenden Formgleichheit dieser recenten Kantengerölle aus der arabischen Wüste und jener unseres norddeutschen Diluviums, angesichts ihrer übereinstimmend einseitigen Abschleifung und ihrer gemeinsamen Verbreitung in der obersten Deckschicht der jeweiligen, dort der recenten Oberfläche in der arabischen Wüste, hier in der altdiluvialen Oberfläche der norddeutschen Tiefebene, wer möchte angesichts dieser vollkommenen Uebereinstimmung nach Form und Art der Verbreitung noch daran zweifeln, dass auch unsere Kantengeschiebe des Diluviums wie jene der arabischen Wüste Sandanblasungen ihre Modellirung verdanken?

Und so reiht sich eine Erscheinung harmonisch an die andere, uns zu dem Schlusse hinzudrängen, dass am Ende der altdiluvialen Periode nach dem Rückzuge und der Abschmelzung der nordeuropäischen Eisdecke die norddeutsche Tiefebene den Schauplatz grossartigster äolischer Thätigkeit, eine endlose Steppe mit ihren Wirbelstürmen darstellte, welche vom Frost unterstützt, den alten Gletscherboden aufarbeiteten, die feineren Produkte an den Gehängen, den allerfeinsten Staub aber bis auf die plateauartigen Erhebungen der die norddeutsche Tiefebene umsäumenden Gebirge trugen, während der gröbere Sand, ein fortwähren-

des Spiel der Winde, die aus dem Boden hervorragenden und auf der Oberfläche liegenden Gerölle in und nahe der Tiefebene, so wie es heutzutage noch in der arabischen Wüste geschieht, glättete, abschliff und die charakteristischen Formen der Kantengerölle schuf. Auf den mit Gesteinsschutt bedeckten Abhängen und Höhen der Gebirge lagerte sich der feine Lössstaub direkt ab und drang zwischen alle Fugen des Gesteinsschuttes ein. An anderen Stellen wurde dieser auch wohl durch örtlich starke Regengüsse von den noch lössfreien Gipfeln in die bereits mit Löss erfüllten Eintiefungen eingeschwemmt, wodurch die (S. 335) beschriebenen Schuttstreifen im Löss entstanden.

Auch manch andere Erscheinung im Gebiete unserer Diluvialablagerungen, die bisher jedem Erklärungsversuche getrotzt hat, dürfte sich ungezwungen mit diesen äolischen Vorgängen in der norddeutschen Tiefebene am Schlusse der älteren Diluvialzeit in Verbindung bringen lassen. Dahin gehört die einseitige Anhäufung von Diluvialsanden im Elbgebiete, wie sie hauptsächlich in der Gegend zwischen Meissen und Dresden stattfindet. Es ist bekannt, dass so lange man sich auf dem linken Elbufer befindet, als jüngstes Glied des Diluviums überall mächtig entwickelter typischer Löss bis dicht an die Gehänge des Elbthales entweder auf Resten älteren Diluvialkieses oder auf dem Grundgebirge direkt auflagernd, sich vorfindet. Sobald man aber das rechte Elbufer betritt, stellen sich sofort mächtige Sandablagernngen oberflächenbildend ein. Diese stehen mit den auch noch auf dieser Elbseite in kleineren Arealen vorkommenden, allerdings meist schon merklich sandigeren Lössablagerungen im engsten geologischen Zusammenhange, wie eben auch die übrigen Vorkommnisse von Lösssanden im nördlichen Sachsen. Diese Sande sind Aequivalente des Löss. Ihre Anhäufung verdanken sie der äolischen Aufbereitung der altdiluvialen Oberfläche. Sie wurden hier, jedenfalls von Norden und Nordosten her, angetrieben, vermochten aber den bereits vorhandenen, jedoch noch in weit höherem Niveau und daher in der Periode energischer Thalvertiefung begriffenen, schnell dahin fliessenden Elbstrom nicht zu überschreiten, füllten aber auf der rechten Elbseite alle

kleinen und grossen Nebenthäler aus und erfuhren wohl auch nach Massgabe des damaligen Ueberfluthungsbereiches eine Umlagerung durch die Wasser der Elbe und durch die derselben periodisch oder dauernd rechtseitig zufallenden Wasseradern.

Man wird die vorstehenden Erörterungen nicht schliessen dürfen, ohne der interessanten Arbeiten Nehrings über die Diluvialfauna aus dem Gebiete der norddeutschen Lössbildungen zu gedenken. Die zahlreichen Untersuchungen, welche dieser gründlichste Kenner unserer Lössfaunen im Verlaufe der letzten zwei Jahrzehnte anstellte, führten denselben bekanntlich zu dem Schlusse, dass die uns aus dem Löss überlieferte Wirbelthierfauna einen ächten Steppentypus repräsentirt und in der Nähe jener Gebiete gelebt haben muss, wo wir sie heutzutage im Löss eingebettet vorfinden. Aus dem Steppencharakter der Oberfläche zur Zeit der Ablagerung des Löss hat Nehring aber mit gutem Grunde auf die äolische Bildung des letzteren geschlossen.

Wahnschaffe[1]) thut Unrecht daran, den Werth der aus Nehrings exakten Beobachtungen gezogenen Schlüsse zu blossen „zoologischen Erwägungen" herabzumindern, welche den „geognostischen Ergebnissen gegenüber noch nicht" als Ausschlag gebend angesehen werden könnten. Damals noch nicht! Aber doch vielleicht jetzt, darf man hinzufügen, da sich aus vorstehenden Mittheilungen ergeben hat, dass Nehrings „zoologische Erwägungen" sich mit den geognostischen Ergebnissen in dem schönsten Einklang befinden.

---

1) R. D. Salisbury und F. Wahnschaffe, Neue Beobachtungen über die Quartärbildungen der Magdeburger Börde. Ztschr. d. D. G. Ges. 1888. S. 272.

1889. Correspondenzblatt III.

des

Naturwissenschaftlichen Vereines

für die

Provinz Sachsen und Thüringen

in

Halle.

Sitzung am 4. Juli 1889.

Anwesend: 16 Mitglieder.

Vorsitzender: Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang $8^{3}/_{4}$ Uhr.

Dr. Schneidemühl theilt zur Ergänzung der Erörterungen über die Alkaloide der Calabarbohne (vgl. die Sitzung vom 27. Juni) mit, dass das vor fünf Jahren durch Dieckerhoff (Berlin) in die Veterinärpraxis eingeführte und seitdem bei den Thierärzten so beliebte Eserin neuerdings mit Vorliebe nach dem Vorschlage von Maass (Görlitz) in Mischung mit Pilocarpin gegeben wird und legt Präparate von diesem Arzeneimittel (Pilocarpin-Eserin Maass) sowie von Eseridin purum vor.

Herr Fabrikbesitzer Huth führte die concentrirten Essenzen (Essences concrètes) der zarten pflanzlichen Geruchstoffe (Veilchen, Jasmin, Tuberose, Akazie, Rose, Orangenblüthe) vor, wie sie in Südfrankreich nach nicht genau bekannt gegebenen Methoden fabricirt werden. Diese Essenzen sind nicht mit jenen viel widerstandsfähigeren Geruchsstoffen zu verwechseln, welche durch einfache Destillation mit Wasserdampf u. s. w. in Form ätherischer Oele aus den Pflanzen abgeschieden werden können. Die Essences concrètes geben vielmehr jene feinen Nuancen des Blüthenduftes wieder, welche durch Destillation irgend welcher Art bereits zerstört werden; sie stellen dunkelgefärbte, halbfeste Massen dar.

Dr. Erdmann erinnert daran, dass die feinsten Wohlgerüche den genannten Blumen in Südfrankreich (Grasse; Cannes) durch reines Fett entzogen werden, indem man wiederholt neue Blüthen in das durch gelindes Erwärmen zerlassene Fett einbringt, bei den zartesten Gerüchen aber nur das auf Glasplatten

in dünner Schicht ausgebreitete Fett ohne Erwärmung in geschlossenen Räumen mit den häufig erneuerten Blüthen zusammenbringt. Im letzteren Falle wird der Geruch von dem Fett nur durch Vermittelung der Luft absorbirt. Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen stark duftenden Pomaden geben bei längerer Digestion mit Spiritus ihren Geruch an den letzteren ab. So erhält man bekanntlich die feinsten Extraits. Redner vermuthet, dass die Essences concrètes bei vorsichtigem Verdampfen des in den Extraits enthaltenenen Weingeistes als Rückstände erhalten werden. Er weist endlich auf die ausserordentliche Wichtigkeit dieser Extrakte und Essenzen für die Parfümerie hin. Diese Industrie steht in Deutschland noch weit hinter der französischen zurück, sodass jährlich einige Millionen Mark für derartige Präparate in das Ausland fliessen dürften.

Nachdem Herr Lehrer Bier Halme und Aehren von Hafer, Gerste, Roggen u. s. w. vom Versuchsfelde des Landwirthschaftlichen Instituts vorgelegt hatte, sprach Herr Dr. Schneidemühl über „Schutzkraft und Schutzimpfung:“

Unter Immunität versteht man denjenigen Zustand des Körpers, welcher das Zustandekommen gewisser Infektionsprocesse vorübergehend oder dauernd unmöglich macht; in letzterer Beziehung besteht nur ein praktischer, aber kein theoretischer Unterschied. Der Organismus kann dauernd oder vorübergehend immun gemacht werden: 1. durch Pasteur's Impfung mit den abgeschwächten Kulturen der Krankheitserreger und 2. durch Impfung mit den von den Bacillen erzeugten chemischen Zersetzungsprodukten (Ptomaïnen) nach Chamberland und Roux.

Die vorübergehende Immunität wird seitens der Natur dadurch geschaffen, dass die Bacillen eine Entzündung (Fieber) hervorrufen, die ihrerseits wieder den Bacillus degenerirt und zum Absterben bringt. Oft werden indessen dabei nicht alle Bacillen getödtet.

Nachdem Redner ausführlicher erläutert hatte, welche wichtige Rolle die weissen Blutkörperchen hierbei spielen, indem sie die Bacillen aufnehmen und verdauen, und welchen Einfluss die Verschiedenheit der Rassen und der einzelnen Individuen in dieser Beziehung hat, wandte er sich den sehr verwickelten Vorgängen zu, durch welche auf natürlichem Wege ein Zustand dauernder Immunität geschaffen wird, wobei in erster Linie die Thätigkeit des lebenden Blutes, die Gewöhnung des Organismus an bakterielle (wie auch chemische) Gifte und die Vererbung dieser Gewöhnung in Betracht kommen. Diese Anschauungen sind zwar noch vielfach hypothetische, im Ganzen aber doch gut begründet. An diesen interessanten Gegenstand knüpfte sich eine längere Besprechung, in welcher u. a. Herr Dr. Erdmann auf eine

kürzlich erschienene Breslauer Doktorschrift aufmerksam machte, in welcher der Nachweis geführt ist, dass auch todtes Blut und zwar schon in kleinen Mengen, im Stande ist, die Entwickelung von Mikroorganismen zu schwächen oder zu verhindern.

Eine Anfrage des Herrn Apotheker Zwanziger, ob die Cholera von Hühnern auf Menschen übertragbar sei, wurde von Herrn Dr. Schneidemühl in verneinendem Sinne beantwortet.

Herr Prof. Dr. Luedecke legte ein neues Mineral aus Leopoldshall vor; dasselbe krystallisirt monoklin und ist ein wasserhaltiges Borat von Magnesium und Kalium. Weitere Mittheilungen behält sich der Vortragende vor.

Schluss der Sitzung $10^1/_4$ Uhr. Der Schriftführer:

Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 11. Juli 1889.

Anwesend 11 Mitglieder.

Vorsitzender Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang $8^3/_4$ Uhr.

Geschäftliches lag nicht vor.

Zu der Mittheilung des Herrn Fabrikbesitzer Huth in voriger Sitzung über französische Extraits für Parfümeriezwecke bemerkte zunächst Herr Staatsrath Prof. Dr. Kobert, dass es der Firma Heinrich Hensel in Pirna gelungen sei, die ätherischen Oele in den riechenden und den geruchlosen Bestandtheil zu zerlegen, wodurch eine mitunter 30fache Concentration der Riechstoffe erzielt werde. Der feste krystallisirende Bestandtheil der ätherischen Oele ist meist der geruchlose, mitunter aber auch der riechende Theil. An der Besprechung dieses Gegenstandes, welche namentlich die Versuche zu einer einheimischen Rosenölindustrie berührte, betheiligten sich u. a. die Herren Prof. von Fritsch und Dr. Teuchert. Diese Erörterungen veranlassten Herrn Prof. Kobert zu einigen Bemerkungen über das ätherische Oel aus dem persischen Insektenpulver (in vorzüglicher Eigenschaft bei Caesar und Lorenz hier zu haben), dessen Wirkungen auf Thiere und Menschen, so wie über die Werthschätzung dieses Präparates nach seinem, durch Destillation zu ermittelnden, Gehalte an ätherischem Oele. Das persische Insektenpulver, welches vielfachen Fälschungen ausgesetzt ist, besteht aus den Blüthen von Pyrethrum roseum, P. carneum und P. cinerariaefolium.

In der weiteren Besprechung, an welcher sich u. a. besonders die Herren Dr. Hornemann, Prof. Luedecke, Dr. Teuchert und Apotheker Zwanziger betheiligten, nahm Herr Prof. Kobert Gelegenheit, die Verbreitung von Volks- und Schulbädern durch ganz Russland, wo jedermann jederzeit für etwa 2 Pfennige Gelegenheit habe, ein warmes Bad zu nehmen, rühmend hervorzuheben und der Hoffnung Ausdruck zu geben, dass

in den bezüglichen Verhältnissen von Halle die im hygienischen Interesse dringend nothwendige Verbesserung recht bald herbeigeführt werden möchte.

Derselbe Redner sprach dann über die Ergebnisse einer von ihm, in Gemeinschaft mit einem seiner Schüler, im pharmacologischen Institute zu Dorpat ausgeführten Untersuchung über das Uran, ein wenig benutztes und deshalb auch pharmacologisch vernachlässigtes Metall, von welchem Prof. Chittenden (in Amerika) neuerdings behauptet hatte, dass es Zuckerkrankheit zu verursachen im Stande sei.

Redner fand diese Angabe richtig, und zwar vermag das Uran nicht bloss die leichte, sondern sogar die schwere Form der Zuckerkrankheit hervorzurufen, bei welcher der Organismus Zucker producirt, auch wenn ihm Zucker, Stärke u. dergl. nicht zugeführt wird und das Glycogen der Leber durch Hunger aufgezehrt wird. Das charakteristische Symptom der Uranvergiftung ist die als Scharlachniere bekannte Nierenveränderung, welche zu Urämie und dadurch zum Tode führt.

Das Uran ist das giftigste aller Metalle und übertrifft selbst das Arsen noch um vieles, gleichgiltig, ob es vom Magen aus aufgenommen oder unter die Haut gespritzt wird, bezw. in Wunden eindringt.

Das Uran ist das einzige Metall, welches Zuckerkrankheit verursacht, ist aber nach homöopathischen Grundsätzen — ein Hohn für die Medizin! — als Mittel gegen Zuckerkrankheit angewendet worden. Ausser dem Uran ist nur noch eine Substanz bekannt, welche (allerdings in grossen Dosen) Zuckerkrankheit bewirkt, nämlich Phloridzin, jenes Glycosid, welches sich in der Rinde (namentlich der Wurzelrinde) unserer Obstbäume vorfindet.

Die giftigen Wirkungen des Urans, bei dessen Benutzung in chemischen Laboratorien grosse Vorsicht anzuempfehlen ist, sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass es dem Blute seine Fähigkeit entzieht, den Sauerstoff an die Gewebe abzugeben, infolgedessen dann Zucker, als unvollkommenes Oxydationsprodukt der Eiweissstoffe, auftritt.

An diesen hochinteressanten Vortrag knüpfte sich eine lebhafte Besprechung der Herren Prof. v. Fritsch, Dr. Hornemann, Dr. Teuchert und Dr. Baumert, welcher letztere darauf hinwies, wie wichtig es nach den Kobert'schen Untersuchungen sei, dass Uranverbindungen zu den gesundheitsschädlichen Farben im Sinne des Reichsgesetzes vom 5. Juli 1887 gehörten.

Herr Prof. Kobert erwähnte dann noch die neuerdings vom Frhrn. v. Mering und von Minkowski in Strassburg gemachte

wichtige Entdeckung, dass Entfernung der Bauchspeicheldrüse Zuckerkrankheit zur Folge habe: eine schon vor Jahren von Prof. Harnack (Halle) aufgestellte, aber von ihm selbst nicht bewiesene Behauptung.

Zum Schlusse theilte Herr Prof. Kobert mit, dass er im Ricinussamen ein starkes, eiweissartiges Gift nachgewiesen habe und darstellen lasse, welches schon wenige Augenblicke nach der Einverleibung in den Thierkörper chemisch nicht mehr nachgewiesen werden könne.

Schluss der Sitzung $10^1/_4$ Uhr. Der Schriftführer: Dr. Baumert.

Sitzung vom 18. Juli 1889.

Anwesend 15 Mitglieder.

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang $8^3/_4$ Uhr.

Angemeldet wird: Herr stud. rer. nat. Emil Reye hier (Zinksgarten 2) durch die Herren stud. Schellwien, Prof. Dr. v. Fritsch und Dr. Baumert.

Zum Beginne der wissenschaftlichen Verhandlungen führte Herr Privatdozent Dr. Wiener einige ebenso einfache wie überraschende Thatsachen aus dem als Topologie bezeichneten, besonderen Gebiete der Geometrie vor und gab dazu die mathematisch selbstverständlichen Erläuterungen. Die Versuche zeigten u. a., wie ein- oder mehrfach gedrehte und dann mit den Enden zusammengeklebte Papierstreifen beim Zerschneiden in eine nicht erwartete Anzahl von Bändern zerfallen. An diesen sehr interessanten Gegenstand knüpfte sich eine lebhafte Erörterung.

Hierauf sprach Herr Dr. Schneidemühl über den Einfluss des Saccharins auf die Verdauung: Bis jezt nahm man an, dass Saccharin vollständig wieder aus dem Harn ausgeschieden wird. Bruylants hat jedoch bereits gefunden, dass je 20, 18, 16 und 12 % vom Körper aufgenommen werden. Auch fand derselbe Autor, dass die Pepsinverdauung wenig, wohl aber die Pankreasverdauung gehindert wird.

Dr. A. Stift hat nun weitere Versuche gemacht und darüber in der oest.-ung. Zeitschr. für Rübenzucker-Industrie weitere Mittheilungen gemacht.

Stift fand, dass Saccharin weder ein Nahrungsstoff noch ein Nahrungsmittel ist und in seiner ganzen Menge vom menschlichen Organismus wieder ausgeschieden wird. Stift nahm 8 Tage Saccharin bis 3 g pro Tag und fand, dass es leicht abführend und verdauungsstörend wirkt. Weitere Versuche bestätigten die An-

gaben Bruylants, dass Saccharin die Verdauung stört, die Löslichmachung der Eiweisskörper verzögert. Stift kommt zu dem Schlusse, dass saccharinhaltige Nahrungsmittel im allgemeinen, namentlich aber bei Personen mit schwachen Verdauungsorganen krankhafte Erscheinungen herbeiführen könnten. Der Vortragende hält indessen diesen Schluss für zu weitgehend und vermisst an den Stift'schen Versuchen die erforderliche wissenschaftliche Exaktheit. In der sich anschliessenden Besprechung bemerkt u. a. Herr Dr. Baumert, das 3 g Saccharin in Bezug auf die Süsskraft etwa 900 g Zucker entsprechen, eine solche Menge Zucker aber, in einem Tage genossen, die Verdauung wohl auch stören würde; in unvernünftig grossen Dosen sei jeder Stoff schädlich und man könne auf Grund einer solchen Beweisführung z. B. auch zu dem Schlusse kommen, dass Pfannenkuchen giftig sind.

Zu früheren Mittheilungen des Herrn Staatsrath Prof. Dr. Kobert über Schlangengift bemerkte Herr Lehrer Bier, dass Herr Julius Geide in Volkmarsdorf bei Leipzig einen Ruf als Schlangensammler geniesse und in der Lage sein werde, ein reiches Versuchsmaterial zu liefern.

Zum Schlusse sprach der Vorsitzende, Herr Prof. v. Fritsch, über die neuesten Erwerbungen und die nun bald beendigte Aufstellung der Sammlungen des mineralogischen Institutes. In ersterer Beziehung ist zunächst der unermüdlichen Thätigkeit des Herrn Dr. Schmerbitz in Freyburg a. U. zu gedenken, welchem das mineralogische Institut neuerdings wieder ein interessantes Stück Dolomit mit dem Oberkieferreste eines Conchiosaurus verdankt, sowie andere Reste von Sauriern, und aus dem Löss Knochen von Rhinoceros. Herr Dr. Dieck in Zöschen überwies dem Museum interessante Kieselsintergebilde vom nordamerikanischen Geisirgebiet, auch schöne Pflanzenabdrücke aus den sog. „schlimmen Landen" von Dakota. Von weiteren Erwerbungen seien hervorgehoben Abgüsse von Elephantenzähnen von Südeuropa, ein unvollständiges Skelett eines Solenhofner Flugsauriers, Juraversteinerungen von Kronach, daselbst von Herrn Motschmann gesammelt; Herr Lehrer Krüger in Hagen sandte ebenfalls Versteinerungen. Auch die Mineraliensammlung konnte etwas erweitert werden.

Die Aufstellung der Sammlungen in den verschiedenen Sälen und Räumen des Museums ist nahezu beendet, so dass die Theilnehmer am Bergmannstage, der hier in Halle vom 4.—7. September stattfindet, eine gute Uebersicht über den reichhaltigen Inhalt des mineralogischen Institutes haben werden.

Schluss der Sitzung 10 Uhr. Der Schriftführer:
Dr. Baumert.

Sitzung vom 25. Juli 1889.

Anwesend 16 Mitglieder.

Vorsitzender Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang 8 3/4 Uhr.

Als neues Mitglied wird proclamirt Herr stud. rer. nat. Emil Reye hier.

Herr Goldfuss berichtete über einen von ihm unternommenen naturwissenschaftlichen Ausflug und legte die dabei gesammelten Gegenstände vor; u. a. einen sehr alten aber noch gut erhaltenen in der Nähe von Rossleben gefundenen Menschenschädel, der nach dem Urtheile des Herrn Prof. v. Fritsch der vorgeschichtlichen Zeit angehören, aber auch jünger sein kann. Dieser in vieler Beziehung interessante Fund, sowie eine am rechten Unstrutufer, bei Donndorf (unweit Rossleben) ausgegrabene Urne und einige, in einer Lehmgrube im Ziegelrodaer Forste (bei Rossleben) gefundene Steinbeile schenkte der Redner dem Provinzial-Museum, dessen Direktor, Herr Oberst v. Borries, die Geschenke dankend entgegennahm. Bei Donndorf sah der Vortragende einen Mammuthzahn von 1,60 m Länge und hofft denselben nächstens vorlegen zu können; bei Rossleben fand er (10 m über dem jetzigen Unstrutspiegel) Ablagerungen von Conchylien (Neritina fluviatilis u. a.) und nimmt deshalb an, dass in dortiger Gegend sich früher ein See befand. Im übrigen war die Ausbeute von Conchylien, wohl wegen der trockenen Witterung, eine nur spärliche. Die hauptsächlichsten dieser Funde: Buliminus detritus von Burgscheidungen und von der „Kanzel“ bei Memleben; Pupa minutissima und P. costulata von Wendelstein, ausserdem sog. Mergelpuppen von Bibra wurden der Versammlung vorgelegt.

An der Besprechung dieser interessanten Gegenstände betheiligten sich besonders die Herren Prof. Dr. v. Fritsch und Oberst v. Borries. Der erstere bemerkte u. a., dass man bis jetzt bei Rossleben das frühere Vorhandensein eines Wasserbeckens nicht annehme, weil man seither in den dortigen Ablagerungen Conchylien nicht gefunden habe; die bezügliche Beobachtung der Herrn Goldfuss sei neu.

Hierauf erläuterte Herr Dr. Baumert das Röse'sche, von Stutzer und Reitmair verbesserte Verfahren zur Prüfung des Branntweins auf Fuselöl und führte in dem betreffenden Apparate, welcher im wesentlichen aus einer graduirten Glasröhre besteht, einen Versuch mit sog. „altem Nordhäuser“ aus.

Das Verfahren selbst beruht darauf, dass Chloroform beim Schütteln mit verdünntem Alkohol diesem das darin enthaltene Fuselöl entzieht und infolgedessen sein Volumen (proportional der Menge des vorhandenen Fuselöls) vergrössert. Aus der Volum-

vermehrung der Chloroformschicht, welche in dem erwähnten Apparate sich bildet und gemessen werden kann, ergiebt sich mit Hilfe einer Tabelle der Prozentgehalt des untersuchten Branntweins an Fuselöl.

Der Branntwein kann indessen nicht direkt geprüft, sondern muss vorher destillirt und das Destillat auf 30 Vol. Proz. Alkoholgehalt verdünnt werden. Das Fuselöl besteht im wesentlichen aus den nächst höheren Homologen des gewöhnlichen Alkohols, nämlich dem Propyl-, Butyl- und Amylalkohol.

Nach dem angedeuteten Verfahren sind im Reichsgesundheitsamte Branntweine aus verschiedenen Gegenden Deutschlands — auch aus Halle — untersucht worden. Aus den dabei erhaltenen Ergebnissen theilte der Vortragende folgende mit.

Von 258 untersuchten Proben enthielten:

33	Proben,	also	12,8	Proz.	kein Fuselöl	
51	„	„	19,8	„	bis zu 0,05	Proz. Fuselöl
55	„	„	21,3	„	von 0,05—0,10	„ „
37	„	„	14,3	„	„ 0,10—0,15	„ „
45	„	„	17,4	„	„ 0,15—0,20	„ „
27	„	„	10,6	„	„ 0,20—0,25	„ „
6	„	„	2,3	„	„ 0,25—0,30	„ „
4	„	„	1,5	„	„ 0,30—0,50	„ „

Nimmt man als erlaubte Grenze 0,1 Proz. Fuselöl an, so entsprechen dieser Forderung nur 53,9 Proz. der untersuchten Proben.

In der sich anschliessenden Besprechung bemerkte Herr Goldfuss, dass Fuselöl ein vorzügliches Mittel sei, um Insektensammlungen vor Zerstörung zu schützen.

Zum Schlusse legte Herr cand. Freybe sehr schöne, von ihm nach der Natur aufgenommene Zeichnungen geologischer Profile und dergleichen aus der fiskalischen Braunkohlengrube Langenbogen (bei Teutschenthal), sowie aus der nördlich davon gelegenen Lösslandschaft vor. Herr Prof. v. Fritsch gab dazu die nöthigen geologischen Erläuterungen.

Nach Beschluss der Versammlung wird am 8. August die letzte Sitzung in diesem Halbjahre stattfinden, das Winterhalbjahr am 24. Oktober begonnen werden.

Schluss der Sitzung 10 1/2 Uhr. Der Schriftführer:
Dr. Baumert.

Sitzung am 1. August 1889.

Anwesend 15 Mitglieder.

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang 8 1/2 Uhr.

Herr Oberst von Borries legt ein von Herrn Ziegeleibesitzer Arnold in einer Kiesgrube zu Lengefeld bei Kösen 9 m

tief aufgefundenes sehr schönes Bruchstück eines Unterkiefers von Rhinoceros tichorhinus vor und überweist den Fund der paläontologischen Sammlung des mineralogischen Instituts. Herr Prof. von Fritsch giebt zu dem interessanten Kiefer, welcher noch 4 wohlerhaltene Zähne aufweist, die näheren Erläuterungen.

Hierauf sprach Herr Privatdozent Dr. Erdmann über die chemische Methode der Wasseruntersuchung mit besonderer Berücksichtigung derjenigen Bestandtheile, welche, wie z. B. Chlorverbindungen, reducirende Stoffe, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure, darauf hindeuten, dass das betreffende Wasser vor kürzerer oder längerer Zeit durch faulige Zersetzungsprodukte organischer Substanzen verunreinigt worden ist. Redner wies darauf hin, wie man sich mittels der chemischen Untersuchung schneller und sicherer über die Brauchbarkeit eines Trinkwassers unterrichten könne als durch die bakteriologischen Methoden.

Zur Erläuterung des Gesagten wurden die üblichen Reactionen auf die oben genannten Verunreinigungen mit einem unreinen Wasser und zum Vergleiche auch mit hiesigem Leitungswasser ausgeführt. An Stelle der Diphenylaminreaktion auf salpetrige Säure empfahl Redner, das zu prüfende Wasser mit etwas Naphthionsalz und Salzäure zu versetzen und eine alkalische Lösung von α-Naphtol hinzuzufügen. Bei Anwesenheit geringster Mengen von salpetriger Säure entsteht, wie der Versuch zeigte, eine schöne Rothfärbung. Salpetersäure giebt diese Reaction nicht. Schliesslich legte der Vortragende die kürzlich erschienene, von Emmerich und Trillich verfasste und von Pettenkofer bevorwortete „Anleitung zu hygienischen Untersuchungen" vor.

Herr Dr. Baumert theilte mit, dass ein ihm seitens einer hiesigen angesehenen Firma übersandtes und als Infusorienpulver bezeichnetes Präparat zur Erhaltung von Früchten im frischen Zustande sich bei der Untersuchung als Kieselguhr oder Infusorienerde erwiesen habe, die bei Berlin und in der Lüneburger Haide massenhaft vorkommt und aus den Kieselpanzern von Infusorien besteht. Die Früchte sollen einfach in das Pulver eingelegt werden, wodurch sie trocken erhalten und vor Luftzutritt und grösseren Temperaturschwankungen bewahrt werden. Das Mittel dürfte sich demnach vielleicht als ganz praktisch erweisen. Der erwähnten Firma war dieses Infusorienpulver von auswärts (zum mässigen Preise von 6 Mk. für 100 kg frei Halle) angeboten worden. Indessen verlangt der Erfinder ausserdem für die Benutzung seiner angeblich gesetzlich geschützten Erfindung eine jährlich steigende Licenzgebühr. Der Redner bezweifelt, dass dies Rechtens geschieht, da er in dem besprochenen Verfahren im Hinblick auf die längst gebräuchlichen Methoden zur Conservirung (namentlich der Eier) durch Einbetten in poröses Material (Asche, Sand, Sägespähne, Kalk) wenig Neues findet. — Herr Dr.

Ernst Erdmann, der als Gast anwesend ist, macht indess die Ansicht geltend, dass das in Rede stehende Verfahren — vorausgesetzt dass die Anwendung von Kieselguhr zu dem gedachten Zwecke noch nirgends in der Literatur sich beschrieben findet — von dem deutschen Patentamte wohl als eine patentfähige Neuerung betrachtet werden könnte.

Schluss der Sitzung: $9^1/_2$ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung am 8. August 1889.

Anwesend: 14 Mitglieder.

Vorsitzender Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang $8^1/_2$ Uhr.

Der Vorsitzende berichtete zunächst über einen interessanten Zuwachs, welchen das Mineralogische Museum in Gestalt einer Sammlung jungtertiärer Versteinerungen aus der Umgebung von Monastir, Regentschaft Tunis, von Herrn Kaufmann Rudolf Fitzner daselbst erhalten hat. Diese Fossilien zeigen eine gewisse Aehnlichkeit mit den Funden aus Sicilien und Unteritalien. Ferner legte der Redner zwei neue Fundstücke aus dem Freyburger Muschelkalke vor, welche Herr Dr. Schmerbitz eingesandt hat. Die eine dieser Versteinerungen ist ein Hybodus, d. h. ein Flossenstachel eines Haifisches, die andere ein im mitteldeutschen Muschelkalke noch neuer Ammonit, welcher in der Reihe der in den schwarzen Kalken von Iudicarien vorkommenden Balatonites arietiformis verwandt ist und vom Vortragenden, dem Entdecker zu Ehren, als Balatonites Schmerbitzii benannt worden ist.

Auch unter den früher von Herrn Dr. Schmerbitz gefundenen Ptychiten kann sich vielleicht noch eine neue Species herausstellen; es ist aber in dem vorliegenden Falle schwer, die mitunter bei Ammoniten sehr beträchtlichen durch das Lebensalter bedingten Unterschiede von den Unterschieden verschiedener Species mit Sicherheit auseinander zu halten, wenn die Anzahl der vorliegenden Individuen eine beschränkte ist. Im Anschluss daran giebt der Vortragende einen Abriss der Geschichte der Ammonitenfunde (Ptychites dux, Ammonites Parcus, Balatonites Ottonis, Hungarites Strombecki, Acrochordiceras Damesii).

Herr Privatdocent Dr. Erdmann sprach, nachdem er die in der organischen Chemie gebräuchliche Eintheilung organischer Substanzen in sog. Fettkörper und aromatische Verbindungen erklärt hatte, über Versuche: Vertreter der einen Klasse in solche der anderen Klasse überzuführen und verweilte besonders bei den Untersuchungen von E. Bamberger[1]) betreffend die Hydrirung des α- und β-Naphtylamins.

1) Berichte der deutsch. chem. Ges. 22, 767.

Das Molekül des Naphtylamins enthält zwei Ringe aromatischer Natur; durch Addition von vier Wasserstoffatomen entstehen zwei verschiedene Basen, je nachdem der Benzolkern Wasserstoff aufnimmt (und damit seinen aromatischen Charakter verliert), in welchem das Amid sich befindet (alicyklisches Tetrahydronaphtylamin), oder derjenige Benzolkern, welcher nicht substituirt ist (aromatisches Tetrahydronaphtylamin). Diese hydrirten Basen zeigen ganz verschiedene Eigenschaften: die aromatische ist dem Naphtylamin selbst ähnlich, giebt eine Diazoverbindung, combinirt sich mit Diazoverbindungen. Bei der Oxydation liefert sie Adipinsäure. Das alicyklische Tetrahydronaphtylamin ist dagegen eine starke Base, die Curcuma bräunt, piperidinartig riecht, neutral reagirende Salze bildet und sich auch mit Kohlensäure verbindet. Ihr salpetrigsaures Salz ist beständig.

Diese Eigenschaften zeigen sich gleichermassen bei den beiden vom α-Naphtylamin sich ableitenden Tetrahydrobasen, wie bei den aus β-Naphtylamin gewonnenen Isomeren; dagegen ergab eine von E. Bamberger und W. Filehne[1]) angestellte Untersuchung das Resultat, dass hinsichtlich der physiologischen Wirkung unter den vier in Rede stehenden, gleich zusammengesetzten Basen nur eine, nämlich das alicyklische β-Tetrahydronaphtylamin ausgezeichnet ist. Dieser Körper besitzt starke mydriatische Eigenschaften: er erweitert die Pupille des Auges und erregt Fieber.

Zuletzt führte Herr Direktor Schimpff auf mehrseitigen Wunsch die kleine Boston-Schreibmaschine vor und erläuterte deren Mechanismus eingehend. Diese Maschine zeichnet sich vor den übrigen durch Einfachheit, kompendiösen Bau, leichte Handhabung und Billigkeit — Preis nur 60 Mk. — vortheilhaft aus und fand allgemeinen Beifall auf ihre Leistungen.

In der Besprechung, an welcher sich besonders die Herren DDr. Wiener, H. und E. Erdmann betheiligten, theilte Herr Prof. v. Fritsch seine Erfahrungen mit der viel ungefügigeren und complicirteren, daher auch entsprechend theuereren Westphalia-Schreibmaschine mit.

Hierauf schloss der Vorsitzende die Versammlungen im Sommerhalbjahre, nicht ohne des Verlustes zu gedenken, welcher den Vereinssitzungen infolge der Uebersiedelung des Herrn Dr. Schneidemühl an die Universität Kiel bevorstehe. Es rief dem Scheidenden im Namen des Vereins ein herzliches Lebewohl zu.

Schluss der Sitzung 10 Uhr. Der Schriftführer:

Dr. H. Erdmann.

Literatur.

Berichte der naturforschen Gesellschaft zu Freiburg i. Br. von Dr. Aug. Gruber. IV. Bd., IV. u. V. Heft.

---

1) Bericht d. deutsch. chemischen Gesellschaft 22.

Der vierte Band der von der naturforschenden Gesellschaft im Breisgau herausgegebenen Zeitschrift enthält 2 Aufsätze. 1. vom Secretair der Gesellschaft Dr. A. Gruber: Ueber den Werth der Specialisirung für die Erforschung und Auffassung der Natur und 2. Gedankenübertragung von Dr. H. Münsterberg; das V. Heft enthält 5 Aufzätze: 1. Ziegler, die Entstehung des Blutes, 2. von Urdanszky, über den heutigen Stand der Frage von der normalen Glycosurie und über die Bestimmung der Gesammtkohlensäureausscheidung im Harn, 3. Zur Kenntniss der Reactionszeiten von Bartenstein, 4. Beitrag zur Kenntniss fossiler Ophiuren von Georg Böhm. Der Autor giebt als Einleitung zu seiner Monographie eine geologische Betrachtung über den Jura im südlichen Baden; im Haupttheil seiner Arbeit giebt er sodann eine Beschreibung der Scheibe, der Arme, einen Paragraphen über das Regenerationsvermögen und endlich das Vorkommen fossiler Ophiuren; daran schliesst sich ein systematischer Theil, welcher die generische Stellung fossiler Ophiuren, sowie die Gattungen Acroma, Aspidura und Geocoma behandelt. Endlich folgt eine Beschreibung der speciell vom Verfasser untersuchten Arten; zwei Tafeln begleiten den Text. Die letzte Arbeit behandelt ein geologisch sehr wichtiges Thema: die Schalen- und Kalksteinbildung von Steinmann. Bringt man Eiweiss und Kalksalze zusammen, so findet die Bildung von Calcosphäriten statt, ohne dass, wie man früher annahm, kohlensaure Alkalien zugegen zu sein brauchen. Es ist wahrscheinlich, dass durch Microorganismen bei Zersetzung des Eiweisses kohlensaures Ammoniak entsteht, welches mit den vorhandenen Kalksalzen sich zu kohlensaurem Kalk umsetzt, ein Vorgang, welcher sich im Ocean fortwährend wiederholen dürfte; der durch das Eiweiss abgeschiedene kohlensaure Kalk ist resistenzfähiger als der durch gewöhnliches kohlensaures Ammoniak gefällte, weil das in Conchyolin verwandelte Eiweiss denselben gegen Wiederauflösung schützt. Einer Empfehlung bedürfen diese Aufsätze nicht. Die Ausstattung ist lobenswerth.

Halle, Saale. Luedecke.

R. Virchow, Sammlung gemeinverständlicher wissenschaftlicher Vorträge. Hamburg, Verlagsanstalt und Druckerei (vormals Richter).

In der bekannten Sammlung, deren reicher gediegener Inhalt ja bekannt ist, sind neuerdings erschienen:

R. Böttcher, Erdbeben.

F. Hoffmann, Der Sinn für Naturschönheiten in alter und neuer Zeit.

R. Thommen, Unsere Kalender; Vortrag, gehalten in der historischen und antiquarischen Gesellschaft in Basel.

Halle, Saale. Luedecke.

Kirchhoff, Forschungen zur deutschen Landes- und Volkskunde. IV. 2.

Dr. H. Blink in Amsterdam, Der Rhein in den Niederlanden. Mit einer Karte. Stuttgart, Engelhorn.

In dem Verlage von Engelhorn erscheint die Fortsetzung der deutschen Landes- und Volkskunde, welche den Rhein in den Niederlanden behandelt. Der Inhalt des Schriftchens ist folgender: Aufgabe der geographischen Betrachtung eines Flusses. Bestimmungen der Grenzen des Gegenstandes und allgemeine Uebersicht. Die horizontale Form des Rheines in den Niederlanden. Die vertikale Form des Rheines. A. Die Lage der Oberfläche oder des Wasserspiegels. B. Die Lage des Rheinbettes. Die Höhe des Landes längs des Rheines und seine Arme im Verhältniss zum Wasserstande des Flusses. A. Der Theil des Landes zwischen dem Rheine und der Waal. B. Das Land zwischen Mermede und Leck unterhalb des Diefdeiches. Allgemeine Uebersicht der Abwässerung des Landes in den Niederlanden in den Rhein und seine Arme. Die unterirdische Wasserverbindung zwischen dem Rhein, der Waal und dem durchströmten Lande. Der Rhein im Zusammenhang mit den klimatischen Verhältnissen und dem Wasserabführungsvermögen des Stromgebietes. Stromgeschwindigkeit, Wasserabfuhr und Wasservertheilung des Rheins und seiner Arme. Der Schlammgehalt des Rheins. Das Entstehen der Insel der Bataver. Geschichte des deltabildenden Rheins. Geschichte der Verbindung des Rheins und der Yssel. Geschichte der Waal. Geschichte der Theilungen bei Schenkenschans. Das Geldersche Thal und der Rhein. Geschichte des krummen Rheins. Geschichte der Leck. Die Bedeichung längst des Rheines und seiner Arme. Der Rhein als internationaler Fluss.

Auf die einzelnen Capitel näher einzugehen, kann nicht in den Rahmen dieser Besprechung fallen; wir müssen auf das fliessend geschriebene Original selbst verweisen.

Halle, Saale. Luedecke.

H. Credner, Erläuterungen zur geologischen Specialkarte von Sachsen. Section Riesa-Strehla von Klemm. Leipzig, W. Engelmann.

Section Riesa-Strehla lässt sowohl vom topographischen, als vom geologischen Standpunkte aus eine Theilung in zwei fast genau in der Nordwestdiagonale des Kartenblattes zusammenstossende

Hälften erkennen. Die westliche derselben wird von der diluvialen Hochfläche gebildet und erhält durch die östlichsten Ausläufer der Liebschützer oder Strehlaer Berge — deren Haupttheile jedoch auf das Gebiet der westlichen Nachbarsection Oschatz-Wellerswalde entfallen — durch Rücken und Kuppen diluvialer Schotter und älterer, fester Gesteine, sowie durch mehrere, theils S. N., theils W. O. verlaufende Thäler ein flachwelliges Gepräge. Ihre durchschnittliche Meereshöhe beträgt etwa 110 — 120 m (ca. 20 — 30 m über dem Elbspiegel); ihr höchster Punkt liegt mit 150 m über der Ostsee (60 m über dem Elbspiegel) am Südrande der Section bei Weida. Die ganze Osthälfte gehört der Thalfläche der Elbe an, welche mehrfach dicht an die Hochfläche herantritt und dann Steilgehänge erzeugt, die zwischen Strehla und Görzig gegen 20 m Höhe erreichen. Innerhalb des Elbethales selbst kann man einen höher gelegenen, älteren Thalboden und die recente Elbaue unterscheiden, welch' letztere durchschnittlich 6 m tiefer liegt als jener. Jedoch setzen sich beide Stufen nicht überall scharf von einander ab, am deutlichsten dort, wo jetzt verlassene Stromarme den höheren Thalboden begrenzen, wie z. B. zwischen Röderau und Gohlis. Im Bereiche eines sich von Röderau bis zu den Katzschhäusern erstreckenden Streifens verleihen mehrere, dem heutigen Strombette ungefähr gleichlaufende Rücken und seichte Rinnen jenem höheren Thalboden ein flachhügeligen Charakter, während er sich nach SO., NO. und N. noch diesseits der Sectionsgrenzen in eine weite Ebene fortsetzt, welche den grössten Theil der Sectionen Collmnitz, Kleintrebnitz und Spansberg einnimmt und sich auf letzterer mit einem grossen von Osten kommenden alten Flussthale vereinigt. Während sich die junge Elbaue im Süden der Section vom etwa 90 m über der Ostsee gelegenen Elbspiegel bis zu etwa 95, im Norden von 85 bis zu 91 m erhebt, beträgt die durchschnittliche Höhe der älteren Thalterrasse im Süden ca. 98, im Norden etwa 93 m über der Ostsee, also durchschnittlich 8 m über dem Elbspiegel, diejenige ihres höchsten Punktes gegen 17 m über dem Elbspiegel. Die Breite des alten Elbthales beläuft sich zwischen Strehla und Streumen auf 13 km, die der jüngeren Elbaue auf zwischen 1, 5 und 3 km. G e o l o g i s c h e Z u s a m m e n s e t z u n g. Die Strehla'er Berge, soweit sie zum Sectionsgebiet gehören, werden zusammengesetzt von einer Gruppe von Gneissen und Granitgneissen, an welche sich zwischen Leckwitz und Zausswitz krystalline z. Th. andalusitführende Schiefer anschliessen, wie solche auch auf der westlichen Nachbarsection im Hangenden jener ersteren auftreten. Der silurische Grauwackensandstein, der auf jener Section in einem deutlich ausgebildeten Rücken von ungefähr ONO. Streichen sich vom Collenberg bis zum Käferberg verfolgen lässt, greift auch auf die vor-

liegende Section über, auf welcher er den Ostabfall des Käferberges und den Kern der kleinen Hochfläche zwischen Leckwitz und Zausswitz bildet. Alle diese Gesteine bekunden durch ein im Ganzen übereinstimmendes, zwischen NO. und ONO. schwankendes Streichen eine gewisse tektonische Zusammengehörigkeit und erscheinen als Theile der dritten, nördlichsten und zugleich niedrigsten Antiklinale des erzgebirgischen Systems in Sachsen. In selbständiger, von jenen unabhängiger Stellung treten bei Leckwitz, Merzdorf und Canitz silurische in ihrem Streichen vielfach untereinander und von denen der Strehla-Liebschützer Berge abweichende Complexe auf; nämlich Chiastolithschiefer, Knotenschiefer, thonschieferartige und körnige Grauwacken, sowie Kieselschiefer, unter welchen die drei ersteren eine petrographische Beschaffenheit zeigen, die auf contactmetamorphische Einwirkung von Eruptivgesteinen hinweist. Diese sind auf Section Riesa vertreten durch den Pyroxensyenit von Gröba und die Syenite und Amphibolgranitite von Strehla, Görzig und Sahlasen, welche das nordwestlichste Ende des grossen Meissner Granit-Syenit-Massivs darstellen. Die tektonische Verknüpfung dieser Gesteine wird jedoch durch eine mächtige Decke vom Schwemmland verschleiert, welche festes Gestein nur an wenigen Punkten durchschimmern lässt. Diese Hülle setzt sich zusammen aus dem Oligocän, dem Diluvium und dem Alluvium. Obwohl ersteres nur an wenigen Punkten aufgeschlossen ist, scheint es doch im Sectionsuntergrunde eine weite Verbreitung zu besitzen. Das Diluvium überzieht mit alleiniger Ausnahme der vom Alluvium eingenommenen Areale die ganze Oberfläche der Section, selbst die Kuppen festen Gesteins, das fast nur in künstlichen Aufschlüssen wirklich blossgelegt ist. Auch der weite Thalboden des alten Elbstromes wird von jungdiluvialen Ablagerungen aufgebaut. Es betheiligen sich somit an der geologischen Zusammensetzung von Section Riesa-Strehla folgende Formationen: I. Die krystallinischen Schiefergesteine der Strehla'er Berge. II. Das Silur. III. Eruptivgesteine. IV. Contactmetamorphisch verändertes Silur. V. Das Oligocän. VI. Das Diluvium. VII. Das Alluvium.

Fr. Katzer, Geologie von Böhmen. Mit zahlreichen Abbildungen im Texte, mit Karten und Porträten. I. Abtheilung. Prag, Verlag von Is. Taussig.

Unter d n Culturländern ist wohl Böhmen mit dasjenige, dessen Geologie schon seit langer Zeit auch weiteren Kreisen bekannt geworden ist; freilich ist die Literatur wie fast überall in der Geologie sehr zerstreut und vielfach auch wegen der in czechischer Sprache geschriebenen Artikel nur Wenigen zugänglich. Es muss daher mit Freuden begrüsst werden, wenn es einer der jüngeren Böhmischen Geologen unternimmt, die Kennt-

niss geologischer Thatsachen auch weiteren Kreisen in einer Cutursprache zugänglich zu machen.

1500 Abbildungen sollen dem Leser das Verständniss des Beschriebenen näher rücken. Hauptsächlich werden dieselben paläontologische Gegenstände bringen, daneben aber auch Landschaftsbilder, Portraits, Karten etc.

Die Einleitung des Buches bringt eine kurze historische Abhandlung über die Entwickelung der Geologie in Böhmen, sodann erfolgt in kurzen Zügen eine Schilderung der im Lande vorkommenden Formationen. Es sind dies die Urgneiss- und Urschieferformationen, das silurische, devonische und carbonische System, der Dogger und Malm, das Cenomon, Turon und Senon; von den jüngsten das Oligocaen, Neogen, Diluvium und Aluvium.

Der erste Theil wird die historische Geologie umfassen, der zweite die dynamische im Allgemeinen geben. Den Schluss der Einleitung bildet eine orographische Beschreibung mit zahlreichen Landschaftsbildern. Sodann betrachtet der Verfasser die Urgebirgsmasse, er theilt die Urgneissformation in eine ältere Grundgneissformation und in eine jüngere Uebergangsgneissformation, die darauf ruhende Schieferformation in eine ältere Glimmerschieferformation und eine jüngere Urthonschieferformation. Diese Formationen verfolgt er auf dem böhmisch-mährischen Hochland, auf dem Böhmerwald, auf dem Fichtelgebirge und dem Erzgebirge. Hiermit schliesst die erste Abtheilung.

Die Abbildungen sind zum Theil gut gelungen, nur kranken sie daran, dass sie zu viel zeigen wollen, worunter manchmal der Gesammteindruck leidet. Das Ganze ist fleissig zusammengestellt und da der Verfasser selbst als Autor auf diesem Gebiete thätig gewesen ist, so darf man erwarten, dass die Zusammenstellung der Hauptsache nach erschöpfend werden wird.

Halle, Saale. Luedecke.

Krass und Landois, Lehrbuch für den Unterricht in der Mineralogie, für Gymnasien, Realgymnasien und andere höhere Lehranstalten. Mit 108 eingedruckten Abbildungen und 3 Tafeln Krystallnetzen. Freiburg im Br. Herder. 1,60 M.

Der Stoff wird nach einer kurzen Vorrede in 2 Abtheilungen getheilt: 1. Die Krystallsysteme. 2. Besondere Mineralogie d. h. Aufzählung der Mineralien. Die Darstellung der Krystallsysteme geschieht nach Weiss und Naumann, gute Abbildungen begleiten den Text. Die Aufzählung der Mineralien wird nach Zirkel-Naumann gegeben und nur die allerhauptsächlichsten werden gebracht. Von einer allgemeinen Einleitung

in die chemischen Verhältnisse ist abgesehen, da an den höheren Lehranstalten Preussens immer Chemie und Mineralogie in einandergreifend vorgetragen werden sollen. Dagegen ist bei den einzelnen Mineralien die Gewinnung, Verarbeitung und gewerbliche Verwendung berücksichtigt, (so das Schleifen der Diamanten, Bleistiftfabrikation, Glockenguss, Glasfabrikation, Gewinnung der Eisenerze, des Steinsalzes, Herstellung des Porcellans etc.)

Am Schluss des Bändchens finden sich Krystallnetze, aus welchen der Schüler die hauptsächlichsten Körper selbst herstellen kann. Die klare Darstellung, die lichtvolle Anordnung und die guten Abbildungen werden dem Werkchen bald zahlreiche Freunde verschaffen.

Halle, Saale. Luedecke.

Zoologische Vorträge von William Marshall. 3. und 4. Heft. Leben und Treiben der Ameisen, Leipzig, Rich. Fruse.

Wenn schon die ersten Hefte, die Papageien und Spechte behandelnd, durch den harmonischen, je die ganze Gruppe von einheitlichem Gesichtspunkt beherrschenden Guss des Zoologen und Laien Interesse in gleicher Weise zu fesseln geeignet waren, so gilt das in ganz hervorragendem Masse von dem neuen Doppelheft. Es liegt wohl nahe, eine abermalige Besprechung der Ameisen für ein überflüssiges Werk zu halten, bei den allgemeinen und häufigen Schilderungen. Trotzdem darf behauptet werden, dass hier auch nicht eine Eule nach Athen getragen wird. Im Gegentheil, weil wir alle von dem wunderbaren Treiben der kleinen Gesellschaft etwas wissen und von den staunenswerthen Gewohnheiten exotischer, namentlich tropischer Formen etwas gehört haben, — sie fehlen ja kaum in einem Reisewerk oder Journal —, deshalb muss es ein Bedürfniss sein, vom neusten Standpunkte der Wissenschaft eine übersichtliche Darstellung zu erhalten, die uns befähigt, die einzelnen Züge aus dem Ganzen heraus zu verstehen, abzuschätzen und zu beurtheilen, inwieweit das mancherlei Abenteuerliche in das Gebiet der Fabel zu verweisen, inwieweit es in der That mit der gesammten Naturgeschichte dieser eigenartigsten Kerfe zu vereinbaren und daraus zu erklären sei. Und hier wird ein Führer geboten, den man getrost als ein Schatzkästlein der Biologie bezeichnen darf, ein Büchlein, das eine wesentliche Lücke ausfüllt, da wir wohl eine moderne Uebersetzung haben, aber selbst über diese hinaus schon wieder tüchtig gearbeitet ist (Lubbock, Schimper etc.)

Der erste der vier Abschnitte bespricht den Körperbau und das individuelle Leben und den Ursprung der Staaten. Gleich die ersten Seiten behandeln, völlig originell, ein Problem,

das man in seiner ausserordentlichen Schwierigkeit noch kaum genügend beachtet hat. Die Entstehung der polymorphen Formen, der verschiedenen Kasten, ist nicht allzu schwer zu verstehen, nach dem Princip der Arbeitstheilung, wohl aber ihre Erhaltung durch die Vererbung, die Uebertragung der Eigenschaften in der Regel unfruchtbarer, ganz distinkter Weibchen auf die Nachkommenschaft. Die Entwickelung und Verschiedenheit des Giftapparates wird unter Zuhilfenahme anderer Hymenopteren erläutert, das gewaltige Hirn, die Bedeutung der Sinneswerkzeuge, der Augen und der Riechorgane (odorat au contact) nach Vergleichen und Versuchen demonstrirt, die Fühlersprache, der Communismus, Patriotismus, die Toilettengeheimnisse, die gegenseitigen Hilfeleistungen, das Begraben der Todten, die Arbeitsausdauer, die Ueberwinterung in und ausser dem Neste (letzteres von einer behaarten Race!), die geographische Verbreitung, alles wimmelnd von z. Th. weit hergeholten Beobachtungen. — Der zweite Vortrag führt uns in das häusliche Leben der Ameisen ein. Der Hochzeitsflug, die Gründung neuer Staaten, Verlust der Flügel, Aufzucht der Jungen, langes Lebensalter, damit zusammenhängend Sammeln von Erfahrungen und Tradition, individuelle Klugheit. Bildung der Kasten, ihr Reichthum in den Tropen, ihre oft schwierige Deutung. Die überaus merkwürdige mexicanische Honigameise, die Ableitung der wunderlichen wandelnden Honigfasser von gewöhnlichen Arbeitsameisen. Nomadenthum bei Eciton und der afrikanischen Treiberameise, eine neuere Erwerbung ebenso wie das Wohnungsschmarotzerthum. Eine sehr interessante Schilderung der Bauten, von einfachen Gängen in Holz und Erde bis zur Bildung geologischer Schichten (eine Lehmausbreitung von 100 Quadratmeter und 1 Dezimeter Dicke), vom einfachen Erdklümpchen bis zur Papierbereitung, Pflasterung und Strassen, Stationshäuser am Wege, Tunnelanlagen, selbst unter einem Strombette hindurch in gerader Richtung nach einem Baum! Schachtaushebungen bis zum Grundwasser! Stadtthore. — Im dritten Abschnitt tritt uns das Verhältniss zur übrigen Thierwelt entgegen; zunächst die Art und Weise, wie sie den Feind mit raffinirter Schlauheit umbringen, der Gebrauch der Waffen, dann der colossale Einfluss, den sie, th. durch Ungeziefervertilgung nützlich, th. durch unerschrockensten Angriff Mensch und Thiere in die Flucht schlagend, namentlich in den Tropen ausüben; um nur ein Beispiel zu erwähnen, der Mangel an Bodenbrütern unter den Vögeln Brasiliens (Hokko ein Baumbrüter u. a.) ist auf Rechnung der Ameisen zu setzen. Sodann die Kriegszüge und Schlachten mit der verschiedenartigen Taktik, wo die Schlachtfeldhyänen nicht fehlen; die Beziehung zur Sklaverei, die soweit geht, dass eine Art nachträglich des Arbeiterinnenstandes verlustig

gegangen ist und in fremden Staaten die Herrschaft usurpirt. Weiter die Inquilinen, die Pflege von Käfern, die als Kammerjäger und Gassenkehrer dienen, mit vielen wunderbaren Zügen. Endlich die Viehzüchterei, betreffend Blattläuse und Cicaden, sowie das höchst sonderbare Verhältniss zu Gallwespen, wo Zuckersaft auf der Galle ausgeschieden wird. — Der letzte Abschnitt behandelt die Beziehungen zur Pflanzenwelt, Myrmecophobie und -philie. Schutz der Blüthen durch Barricaden, Anlockung durch extranuptiale Nectarien. Die Giraffenakazie, die im Alter, nachdem sie den Wanzengeruch eingebüsst, die Ameisen in hohlen Stacheln aufnimmt; die Anlockung nur während gewisser Wachsthumsperioden. Dann die eigentlichen Ameisenpflanzen, die ihnen ganz besondere Wohnungen herrichten. Von der Myrmecodia behauptet allerdings ganz neuerlich Treub, dass sie ihre hohlen Anschwellungen gerade so ohne die Ameisen entwickelt als mit ihnen, wass Marshall noch nach den bisherigen Beobachtungen bezweifelt. Die Cecropien und Akazien, welche besondere Eiweisskörperchen liefern für ihre Gäste und Beschützer! u. v. a. Der Schutz, namentlich gegen die blattschneidenden Familiengenossen! Deren Heuernte! Behandlung der Körner. Aussaat u. a. von Schattenpflanzen!

Zum Schluss Bemerkungen über die Anwendung, die der Mensch von den Ameisen macht, zur Nahrung, zu Heilzwecken, als Pfeilgift, zum Vernähen der Wunden! Zum Schutz der Obstbäume.

Wahrlich, das kurze Gerippe mag einen Vorschmack geben von der erstaunlichen Fülle, die der Verf. aus alter und neuer, einheimischer und fremder Literatur zusammengetragen, kritisch gesichtet und prächtig dargelegt hat, des poetischen Schmuckes nicht zu vergessen, zu dem seine philologische Begabung ihn über das Mass des Zoologen weit hinaus befähigt. Eine Schwierigkeit wird dem Laien vielleicht in der häufigen, aber unumgänglichen Anwendung der lateinischen Gattungs- und Artnamen entgegentreten. Er muss sie in Kauf nehmen, wie man jedes Fremdwort, etwa die brasilianische Bezeichnung einer Spezies, ebenso gut sich gefallen lassen müsste. Es handelt sich hier um Biologie. Wer selbst nacharbeiten und beobachten will, muss sich, was leicht ist, in irgend einer Entomologie systematischen Rath holen. Vor einem möchten wir allerdings jeden warnen, der dem Verf. auf seiner interessanten Excursion nach den Bienitz folgen will (S. 103). Er möge nicht mit ihm im Nordosten von Leipzig herumirren, sondern sich westwärts wenden.

Leipzig. Dr. Simroth.

Gregor Kraus, Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffs. Leipzig, Engelmann. 1889.

Der Gerbstoff in der Pflanze hat viele Deutungen bisher erfahren. Die bekannteste dürfte die sein, welche auch Haberlandt in seiner physiologischen Pflanzenanatomie ausspricht, dass derselbe ein Reservematerial sei. Professor Kraus, der sich mit diesem Gegenstande seit einer langen Reihe von Jahren beschäftigt, veröffentlicht in vorliegendem Werke in einer denkbar exacten Darstellung folgende Ergebnisse:

1. Gerbstoff entsteht unter den Bedingungen der Assimilation (Licht und Kohlensäure) in grünen Blättern. Derselbe ist aber kein Assimilationsproduct.

2. Dieser Gerbstoff wird abgeleitet in die Rhizome bei Staudenpflanzen, in den Stamm und seine Zweige bei Holzpflanzen. Es findet nämlich ein Verlust des Gerbstoffes in der Nacht in den Blättern statt. Versuche mit isolirten Blättern ergaben, dass dieser Verlust nicht durch chemische Veränderung stattfindet.

3. Dieser in Rhizomen niedergelegte Gerbstoff findet beim Austreiben keine weitere Verwendung. Um dies zu ermitteln, mussten Dunkelversuche gemacht werden, damit der im Licht gebildete Gerbstoff nicht verwirre. Es stellt sich bei diesen aber zugleich heraus, dass sich neben dem schon vorhandenen Gerbstoff im Rhizom neuer (secundärer) Gerbstoff bilde und ausserdem auch in den neu entfalteten jungen Blättern im Dunkeln eine Gerbstoffbildung eintrete.

Der Gerbstoff also keineswegs Reservematerial. Kraus wirft den Gedanken auf, dass er eine Schutzeinrichtung sein könne: „Mag es nun sein, dass der adstringirende unangenehme Geschmack Schutz biete gegen Thierfrass (Nägeli, Stahl) oder mag er seiner bekanntesten Eigenthümlichkeit nach, zu gerben und Fäulniss zu verhindern, gegen Fäulniss u. s. w. schützen."

4. Was für den Gerbstoff im Rhizom gilt, gilt in gleicher Weise für den im Stamm; es handelt sich bei letzterem um Holz und Rinde als Ablagerungsstätten des Gerbstoff. Es findet kein Wiedereintritt desselben in den Stoffwechsel statt; es wird vielmehr wiederum noch weiterer Gerbstoff während der Knospung gebildet.

Der Gerbstoff wird auch nicht wie die anderen werthvollen Stoffe im Herbst aus dem abfallenden Blatt in den Stamm zurückgezogen. Er spielt aber eine Rolle bei der herbstlichen Rothfärbung der Blätter, insofern als letztere an einen hohen Gerbstoffgehalt gebunden zu sein scheint. Die Frage über den Einfluss des Gerbstoffs bei der Verkernung des Holzes wird offen gelassen.

5. Die beiden verschiedenen Bildungsarten des Gerbstoffes im Licht und im Dunkeln werden mit aller Schärfe auseinandergehalten und eine mögliche chemische Verschiedenheit beider sogar zugegeben. Eine Anzahl Versuche veranlassen Kraus be-

züglich der Herkunft des Gerbstoffs im Stoffwechsel der Pflanze mit sehr grosser Vorsicht die Vermuthung auszusprechen, „dass auf dem Wege zur Eiweissbildung Molecülgruppen (aromatische Verbindungen) gebildet werden, die einerseits in den Bau des Eiweissmolecüls eintreten, andererseits aber — überschüssig und überflüssig — zu Gerbstoff geformt werden."

6. Der Gerbstoff entsteht in chlorophyllhaltigen Zellen und zwar im Saftraum und wird meist in den parenchymatischen Elementen des Weichbastes geleitet.

Diese Thatsachen sind entsprechend in 6 Kapiteln behandelt. Ein siebentes Kapitel erläutert die Untersuchungsmethoden, ein achtes giebt eine Geschichte der Gerbstoffphysiologie. Beigegeben sind eine grosse Anzahl von Zahlentabellen, welche die vorliegenden Thatsachen genügend illustriren. Auch im Laufe der Darstellung selber sind ausserdem noch viele zahlenmässige Belege angeführt.

Berlin. Dr. A. Schober.

Halle a|S., Gebauer-Schwetschke'sche Buchdruckerei.

Literatur.

Beilagen: Verzeichniss neuerer Werke aus dem Verlage von **Joh. Ambr. Barth** in **Leipzig** und Prospekt von **J. Guttentag** (D. Collin) in **Berlin** über „Bauer, Lehrbuch der Mineralogie“.

Anfragen wegen Aufnahme von **Aufsätzen** in diese Zeitschrift, von Mittheilungen für das Vereins-Correspondenzblatt und wegen Redactionsangelegenheiten bitten wir an **Professor Dr. O. Luedecke**, Halle-Saale, Zinksgarten 8 zu richten.

Halle a. S., Gebauer-Schwetschke'sche Buchdruckerei.

Zeitschrift

für

Naturwissenschaften.

Originalabhandlungen und Berichte.

Herausgegeben

im Auftrage des naturwissenschaftlichen Vereins

für Sachsen und Thüringen

von

Geh. Bergrath **Dunker**.
Freiherr **von Fritsch**, Prof. in Halle. Prof. Dr. **Garcke** in Berlin.
Prof. Dr. **Knoblauch**, Geh. Reg.-Rath,
Präsident der Leopoldinischen Academie der Naturforscher in Halle.
Geh. Rath Professor Dr. **Leuckart** in Leipzig.
Prof. Dr. **Luedecke** in Halle, Prof. Dr. **E. Schmidt** in Marburg
und Professor Dr. **Zopf** in Halle.

Der ganzen Reihe LXII. Band.
Vierte Folge. Achter Band.
Fünftes Heft.

Mit 2 Tafeln.

Ausgabe für Vereinsmitglieder.

Halle a. S.
Verlag von Tausch & Grosse.
1889.

Preis pro Jahrgang (6 Hefte): 16 Mark.

Inhalt.

Originalaufsätze.

Berichte.

Beschreibung neuer Gallmücken und ihrer Gallen.

Von

Ew. H. Rübsaamen in Weidenau a. d. Sieg.

---

1. Diplosis heraclei n. sp.

Männchen. Körperlänge 1,20—1,50 mm. Vordergesicht, Rüssel und Taster schmutzig gelbweiss; zweites und drittes Tasterglied ziemlich gleich lang; das vierte $1^1/_2$ mal so lang als das dritte. Augen schwarz; Hinterkopf schwarzgrau, mit langen nach oben und vorn gerichteten grauweissen Haaren besetzt.

Fühler 2+24 gl. etwas länger als der Körper, blassbraun mit weissen Wirtelhaaren besetzt. Erstes Basalglied an der Spitze abgestumpft; zweites etwas dicker als das erste ungestielte Geiselglied. Das zweite Geiselglied kurz gestielt und etwas kleiner als das erste; das dritte so gross wie das zweite, sein Stiel von halber Gliedlänge; das vierte Glied wenig länger als das dritte; von jetzt an die einfachen Geiselglieder allmählich immer auffallender kleiner als die doppelten, gegen die Fühlerspitze hin deutlich querbreiter. Vom 6. oder 7. Gliede an sind die Stiele vom doppelten zum einfachen Gliede so gross wie der Durchmesser des kugeligen einfachen Gliedes; von der Fühlermitte bis zur Spitze des Fühlers ist der Stiel deutlich grösser als der grosse Durchmesser des einfachen Gliedes. Stiel vom einfachen zum Doppelgliede $^1/_2$ bis $^3/_4$ so lang wie der grosse Durchmesser des einfachen Gliedes. Die Doppelglieder sind bis zur Fühlermitte länglich rund, gegen die Fühlerspitze hin kugelig; letztes Glied oval mit kurzem

Fortsatze. Jedes Glied trägt zwei Wirtel, der grössere an der Basis des Gliedes, etwa in einem Winkel von 45° abstehend; an den Fühler angedrückt, würden die Haare, welche diesen Wirtel bilden, bis zur Mitte des zweitfolgenden Stieles reichen. Der kleine Wirtel ist dem grossen ziemlich nahe gerückt, er steht ungefähr in demselben Winkel ab; angedrückt würde er bis zur Basis des folgenden Gliedes reichen. Die Haare, aus welchen der kleine Wirtel besteht, sind kräftiger als diejenigen, welche den grossen Wirtel bilden; sie sind besonders an ihrer Spitze etwas verdickt.

Hals schmutzig gelbweiss. Thoraxrücken glänzend sepiabraun, die Furchen gelbweiss behaart. Hinterrücken meist etwas dunkler braun als das gelbweiss behaarte Schildchen.

Die Flügel sind etwa $1^1/_2$ mm lang; sie schillern rothgelb und an den Adern violett. Bei jungen Stücken sind sie weiss und ohne Schiller. Flügelbasis gelbweiss.

Der erweiterte Flügelrand ist gelbweiss behaart. Die erste Längsader mündet vor der Mitte in den Vorderrand, sie ist dem Vorderrand nicht näher als der zweiten Längsader. Die Querader steht wenig vor der Mitte der ersten Längsader. Die zweite Längsader an der Basis etwas nach vorne gebogen; von der Querader an fast gerade bis zum letzten Viertel; von hier mit leichtem Bogen nach hinten; sie mündet in die Flügelspitze. Die dritte Längsader gabelt wenig vor der Flügelmitte; am Gabelpunkte ist sie dem Hinterrande viel näher als der 2. LA. Die Hinterzinke ist gerade; sie bildet mit dem Stiele einen Winkel von 125°. Die vordere Zinke ist am Gabelpunkte nach vorne gebogen und geht in starkem Bogen zum Hinterrande. Flügelfalte der vorderen Zinke anliegend.

Schwinger gelbweiss, oft etwas glasartig durchscheinend. Beine behaart; gelbweiss, oben blassbraun.

Abdomen gelbgrau bis gelbweiss mit blassen bräunlichen Binden, welche jungen Stücken bei ♀ und ♂ meist fehlen. Ringränder lang weiss behaart.

Das Weibchen ist ebenso gefärbt wie das Männchen. Die Binden des Hinterleibes sind deutlicher und in der Mitte

erweitert. Jeder Ring unterseits mit zwei schmalen, blassen, kurzen Binden. Legeröhre lang vorstreckbar, röthlich, letztes Glied dünn.

Fühler 2+12 gl. Erstes Geiselglied ungestielt, $1^1/_2$ mal so lang als das folgende, in der Mitte eingeschnürt. Letztes Glied zuweilen etwas länger als das vorletzte, mit kurzem Fortsatze. Die untern Geiselglieder sehr kurz gestielt; die oberen Glieder viermal länger als ihre Stiele. Jedes Glied an der Basis mit einem Wirtel, dessen Haare schief abstehen; angedrückt würden sie die Basis des folgenden Gliedes etwas überragen. Ein zweiter Wirtel ist nicht zu unterscheiden, vielmehr ist der übrige Theil eines jeden Gliedes beiderseits mit viel kürzeren Haaren bis zur Spitze besetzt.

Larve und Galle. Die weissen Larven dieser Mücke sitzen stets blattunterseits an Heracleum sphondylium. Sie sind kleiner und schlanker als diejenigen von Cecidomyia corrugans Fr. Lw. Darmkanal kaum durchscheinend; Augenfleck vorhanden. Diese Larven, welche die Fähigkeit zu springen besitzen, veranlassen durch ihr Saugen etwas knorpelige, gelbe Blattausstülpungen nach oben; sitzen viele Larven nebeneinander, was meist der Fall ist, so entstehen gelbe Blattfalten. Befinden sich die Larven nahe dem Blattrande, so veranlassen sie Randumklappungen nach unten. Die Galle ist hier auf unseren Wiesen viel seltener als diejenige von Cec. corrugans Fr. Lw. Letztere ist hier eine der am häufigsten vorkommenden Gallen, während ich die Galle der Diplosis heraclei m. bisher nur in der Nähe des Bruch'schen Walzwerkes aufgefunden habe. Aus den am 23. Juli eingesammelten Gallen gingen am folgenden Tage schon eine Anzahl Larven zur Verwandlung in die Erde. Die Mücken erschienen am 19. August und eine grössere Anzahl am 7. und 29. September. Es finden wahrscheinlich mehrere Generationen statt.

Cecidomyia Engstfeldi n. sp.

Männchen. Körperlänge 1,30—1,50 mm. Rüssel und Taster grauroth. Augen schwarz; Hinterkopf grauschwarz,

schmal grau berandet. Fühler schwarz; 2+13 gl. etwa 1 mm lang; zweites Basalglied kugelig; erstes Geiselglied nicht, letztes kurz gestielt; die Stiele der oberen und mittleren Glieder fast so lang wie die Glieder. Jedes Glied mit drei Wirteln. Von diesen sitzt der kleinste unten; er ist kürzer als das Glied und liegt nicht dicht an; der grösste Wirtel sitzt in der Mittte; er ist stark abstehend und würde an den Fühler angedrückt bis zur Basis oder Mitte des folgenden Gliedes reichen; der dritte, an der Gliedspitze stehende Wirtel reicht bis zur Basis des folgenden Gliedes.

Hals gelbroth.

Thoraxrücken honiggelb mit drei braunen Striemen von denen die mittelste am kürzesten ist und das Schildchen nicht erreicht; oft gehen diese Striemen ganz ineinander über; alsdann ist der Rücken, mit Ausnahme einer Stelle vor dem Schildchen glänzend dunkelbraun. Brustseiten schwarzbraun, gegen die Flügel hin honigbraun wie die Flügelwurzeln. Schildchen honigbraun, an der Basis dunkler, seltener das ganze Schildchen schwarzbraun.

Flügel 1,50 mm, gelbschillernd. Vorderrand breit, schwarz beschuppt; ziemlich stark erweitert. 1. Längsader mündet vor der Mitte des Flügels; sie läuft parallel mit dem Vorderrande und ist diesem zweimal näher als der zweiten Längsader. Letztere ist an der Basis wenig nach vorne gebogen; von der Querader an fast gerade; sie mündet ziemlich weit von der Flügelspitze in den Vorderrand. Die dritte Längsader gabelt vor der Mitte. Die letzte Hälfte des Stiels und die Zinken blass; Gabelpunkt dem Hinterrande viel näher als der zweiten Längsader. Die beiden Zinken leicht gebogen. Die Vorderzinke mit dem Stiel in gleicher Richtung; die hintere Zinke bildet mit demselben einen Winkel von 120°. Querader ziemlich dünn; in der Mitte der ersten Längsader. Flügelfalte schwach.

Schwinger braun, Spitze des Knopfes und Basis des Stiels weiss, seltener die ganzen Schwinger blass.

Beine graugelb, oben braun; Schenkel unterseits mit längern Haaren.

Abdomen honiggelb oder (wohl nicht ganz ausgefärbt) weissgelb. Hinterleibsgrund mit halbkreisförmiger oder dreieckiger Zeichnung; die Spitze derselben ist nach dem Ende des Hinterleibes gerichtet; die folgende Binde sehr schmal. Die 4 nachfolgenden braunen Binden sind breiter als die Hälfte des zugehörigen Ringes, während die übrigen schmäler sind; jeder Ring unterseits ebenfalls mit kurzer blässerer Binde. Ringränder mit ziemlich langen, jedoch nicht dichtstehenden Haaren besetzt. Haltezange klein, schwärzlich.

Ich zog merkwürdigerweise aus den erst eingesammelten Gallen dieser Art kein einziges Weibchen, während ich 23 Männchen erhielt. Aus Gallen, welche ich Mitte August einsammelte erschienen dann ausser einigen Männchen auch einige Weibchen. Beide Geschlechter stimmen in der Färbung überein. Bei dem einen der gezogenen Exemplare war der Hinterleib orangeroth, während er bei dem andern vielleicht noch nicht ausgefärbten Stücke nur an der Spitze roth war, an der Basis dagegen weissgelb. Das 7. Hinterleibsglied oben mit X Zeichnung. Das 8. mit zwei kurzen Längsstrichen. Legeröhre lang vorstreckbar, gelbweiss, an der Basis rauchgrau. Fühler 2 + 12 gl. und 2 + 13 gl. Zweites Basalglied kugelig, die Geiselglieder ungestielt, jedes Glied an der Spitze mit einem kleinen Dörnchen. Wenn die Fühler 2 + 13 gl. sind, so sind die beiden letzten Glieder breit verwachsen. Sie zeigen zusammen drei Wirtel, während die übrigen Geiselglieder deren zwei haben. Von diesen sitzt der grössere in der Mitte des Gliedes; er steht wagerecht ab; angedrückt würde er bis zur Basis des zweitfolgenden Gliedes reichen; der kleinere Wirtel sitzt an der Basis des Gliedes; er ist so lang wie dieses und steht schief ab.

Larve und Galle. Die Larven dieser Art sind anfangs weiss, später blassroth mit braungelbem Darmkanal und schwarzem Augenfleck, die vorderen Ringe meist intensiver roth; seltener bleibt die Larve ganz weiss, doch brachte ich auch solche zur Entwicklung. Körperlänge 2 mm. Sie sitzen auf der Unterseite der Blätter von Spiraea ulmaria und veranlassen, wenn sie einzeln sitzen durch ihr

Saugen wulstige Ausstülpungen nach oben. Diese Wülste befinden sich meist auf einer Blattrippe. Die Nerven des Blattes nehmen an der Ausbauchung nach oben nicht Theil, sie bilden also Vertiefungen, durch welche die Galle blattoberseits ein runzeliges Ansehen erlangt. Auf der Blattunterseite sind die Nerven an den deformirten Stellen meist ziemlich stark angeschwollen. Die Galle ist blattoberseits gelbgrün gefärbt und gewöhnlich von rother Zone umgeben. Sitzt die Larve in der Nähe des Blattrandes, so klappt dieser nach unten um.

Wenn sich an einem Blatte viele Larven finden, was nicht selten der Fall ist, so entstehen Blattfalten nach oben oder das ganze Blatt wird stark aufgetrieben oder zusammengekraust. Ich fand die Galle am 18. Juli. Zu dieser Zeit waren die meisten Gallen bereits von den Larven verlassen. Die Larven aus den eingesammelten Gallen gingen am 20. und 21. Juli zur Verwandlung in die Erde. Die Mücken erschienen am 1. und 2. August. Die Mücken der folgenden Generation erschienen dann am 26. August. Es finden sehr wahrscheinlich mehr als zwei Generationen statt. Ich widme diese Art meinem früheren Lehrer in den Naturwissenschaften, Herrn Oberlehrer Engstfeld in Siegen.

Cecidomyia pustulans n. sp.

Männchen. 1,75—2mm lang.

Vordergesicht, Rüssel und Taster grau. Augen schwarz. Hinterhaupt dunkelgrau. Fühler 2 + 12 gl., braun, Basalglieder gelb. Das erste Geiselglied sitzend, die übrigen gestielt. Die Stiele der mittleren Glieder so lang wie die Glieder; die oberen und unteren Glieder etwas kürzer gestielt. Die Glieder cylindrisch fast gleich gross. Jedes Glied mit drei Wirteln. Der kleinste derselben steht unten am Gliede; er ist kürzer als dieses und steht schief ab. Der grösste Wirtel in der Gliedmitte, fast wagerecht abstehend, die Haare, aus welchen er gebildet ist, sind doppelt so lang wie die zugehörenden Glieder; der dritte Wirtel steht an der Gliedspitze und reicht bis zur Basis

des folgenden Gliedes. Die Grundglieder sind kaum dicker als die Geiselglieder; zweites Grundglied kugelig.

Hals weissgelb.

Rücken mit drei breiten, ineinander übergehenden Striemen, von denen die mittlere das Schildchen nicht erreicht; zwischen den Furchen schwarz behaart. Schildchen und Hinterrücken honiggelb; ersteres an der Basis meist dunkler, oft ganz schwärzlich angeraucht. Hinterrücken oft gegen den Hinterleib hin braun. Thoraxseiten honiggelb, gegen die Hüften hin graubraun angeraucht.

Flügel 2—2,20 mm lang, blass gelb schillernd. Vorderrand erweitert, schwarz beschuppt und anliegend behaart. Die erste Längsader mündet in oder wenig vor der Mitte in den Vorderrand, sie ist letzterem zweimal näher als der zweiten Längsader. Diese an der Basis kaum nach vorne gebogen, dann fast grade, oder in der Mitte kaum merklich nach unten gezogen; sie mündet der Flügelspitze sehr nahe in den Vorderrand. Gabelpunkt der dritten Längsader gegenüber der Einmündung der ersten, dem Hinterrande näher als der zweiten Längsader. Die vordere Zinke an der Basis kaum nach vorne gebogen, dann in sanftem Bogen zum Hinterrande. Die Hinterzinke mit leichtem Bogen an der Spitze. Querader vorhanden, etwas vor der Mitte der ersten Längsader. Die Erweiterung des Hinterrandes beginnt etwas vor der Querader. Falte der Vorderzinke anliegend.

Schwingerstiel an der Basis weiss, gegen die Spitze hin gelbgrau. Knopf gelb, an der Basis und oft auch an der Spitze braun.

Beine grau, oben mit Ausnahme der Kniee und der Schenkelbasis, dunkel schwarzbraun.

Abdomen blassgelb mit schwachen braun grauen Binden und weisser Behaarung.

Haltezange blassgelb, schwärzlich angeraucht.

Das Weibchen hat 2 + 12 gl. Fühler. Geiselglieder ungestielt, jedes Glied mit hyalinem Dörnchen an der Spitze. Zwei Wirtel. Der untere länger als das zugehörige Glied, schief abstehend; in der Gliedmitte befindet sich ein etwas längerer, wagerecht abstehender Wirtel. Die Geiselglieder cylindrisch, fast gleich gross; letztes Glied eiförmig.

Abdomen orangeroth mit blassen, braunen, in der Mitte erweiterten Binden; achter Ring mit zwei Längsstreifen.

Legeröhre an den wenigen gezogenen weiblichen Exemplaren nicht vorgestreckt.

Larve und Galle. Die Larven dieser Mücke sind weiss, oft etwas grünlich durchscheinend. etwa 1,50 mm lang, depress. Sie sitzen an der Blattunterseite von Spiraea ulmaria und veranlassen durch ihr Saugen kleine Grübchen, in welchen sie fest angedrückt sitzen. Blattoberseits stellen sich diese Grübchen als kleine Pusteln dar, welche stets von einer 3—5 mm Durchmesser haltenden weissgelben Zone umgeben sind. Oft finden sich diese Gallen so dicht nebeneinander, dass sie in einander übergehen.

Vorkommen. Die Galle ist im Kreise Siegen sehr verbreitet; besonders häufig findet sie sich auf einer Wiese in der Nähe des Froschweihers hinter Sieghütte. Herr Dr. D. von Schlechtendal, dem ich diese Galle einsandte, theilte mir mit, dass sie identisch sei mit der von ihm im Jahresbericht des Ver. für Naturk., Zwickau 1883, p. 6 No. 18 beschriebenen. J. J. Kieffer erwähnt diese Galle auch für Lothringen (Verh. d. K. K. zool.-bot. Ges. Wien, 1888. p. 114). Die ganz ähnliche Galle an Spiraea filipendula, welche bereits 1877 von Dr. Fr. Löw beschrieben wurde (Verh. d. k. k. zool.-bot. Ges. Wien p. 34) möchte wohl ebenfalls von Cecidomyia pustulans m. hervorgebracht werden.

Im 17. Hefte der Entomol. Nachrichten Jahrg. XV. p. 265 u. 266 zählt Herr Robert Liebel bei der Beschreibung der Asphondylia Meyeri Lbl. alle bisher an Sarothamnus scoparius in Lothringen aufgefundene Deformationen auf. Nämlich 1 Mycocecidium, 1 Phytoptocecidium, 2 von Fliegen erzeugte Missbildungen und 4 Cecidomyidengallen. Aus der beulenartigen Fliegengalle zog ich bereits im vorigen Jahre das Cecidozoon. Nach der Bestimmung des Herrn Prof. Mik in Wien ist es Agromyza pulicaria Mg. Ebenso gelang mir die Zucht der Mücke aus Anschwellungen an der Triebspitze. Die Beschreibung dieser von mir Diplosis scoparii benannten Art wird demnächst in der Berliner

Entomolog. Zeitschr. erscheinen[1]), woselbst ich auch über die Galle der Agromyza pulicaria Meig. Mittheilung mache. Die Diplosis scoparii m. wurde übrigens auch schon von Herrn J. J. Kieffer in Bitsch gezogen und die Mücke von genanntem Autor im 12. Hefte 1889, pag. 190 der Entomol. Nachrichten erwähnt, allerdings ohne Bezeichnung der Galle. Die zweite von Herrn Liebel aufgeführte Fliegengalle möchte wohl mit der von mir im II. Theile meiner Arbeit in obengenannter Zeitung unter No. 7 als neu beschriebenen Galle identisch sein. Die Gallen der Asphond. Meyeri fand ich in diesem Jahre auch hier. Ich zog die Mücke ebenfalls in Menge Ende Juni.

Ausser diesen neun von Liebel aufgezählten Gallen des Pfriemenstrauches sind bis jetzt wohl keine anderen bekannt geworden. Als zehnte käme dann noch hinzu die von mir in oben genannter Arbeit unter No. 6 beschriebene bis 2 mm grosse beulenartige Galle an der Zweigspitze, in welcher sich eine orangerothe, gekrümmte Larve befindet[2]. Aus diesen Gallen zog ich bereits im verflossenen Jahre einige ♂♂. Ich bemerkte dieselben jedoch erst, als sie tot auf dem Boden des Zuchtkästchens lagen. In diesem Jahre zog ich leider keine Männchen. Ich gebe daher nachfolgend nur die Beschreibung des Weibchens von

Cecidomyia tuberculi n. sp.

Körperlänge 1,75 mm.

Rüssel gelbgrau, Taster weissgrau. Augen und Hinterkopf schwarz, letztere schmal grau berandet. Fühler von Thoraxlänge, 2 + 12 oder 2 + 13 gl. in letzterem Falle das Endglied sehr klein oder mit dem vorhergehenden breit verwachsen. Die Basalglieder viel dicker als die Geiselglieder; zweites Basalglied kugelig. Jedes Glied mit zwei Wirteln, welche ziemlich gleich gross sind. Der untere dieser Wirtel dem Gliede fest anliegend, der obere wagerecht abstehend.

Hals röthlich gelb, unten jederseits mit schwarzem Längs-

---

1) l. c. Heft I p. 48 1889.

2) Die Gallen der Cec. tuberculi finden sich bereits im November mit fast erwachsenen gelben Larven.

strich. Thorax schwarzbraun auf dem Rücken mit 4 Reihen grauer Haare. Schildchen dunkelhonigbraun. Hinterrücken ebenso, gegen den Hinterleib hin schwarz. Flügel 2 mm lang irisirend, an der Wurzel röthlich; Vorderrand etwas erweitert, lang und dicht behaart. Die erste Längsader ist dem Vorderrande näher als der zweiten Längsader, sie mündet wenig vor der Flügelmitte in den Vorderrand. Die zweite Längsader ist an der Basis nicht nach vorne gebogen; in ihrer Mitte ist sie leicht nach hinten gezogen, sonst fast grade bis zum letzten Viertel, wo sie deutlich nach hinten umbiegt; sie mündet unmittelbar vor der Flügelspitze.

Die dritte Längsader gabelt wenig vor der Flügelmitte; sie ist am Gabelpunkte dem Hinderrand viel näher als der zweiten Längsader. Die Zinken sind sehr blass. Die Vorderzinke ist am Gabelpunkte nicht nach vorn gebogen; sie geht in der Richtung des Stiels in leichtem Bogen zum Hinterrande. Hinterzinke ziemlich stark gebogen. Querader sehr dünn, etwas vor der Mitte der ersten Längsader, oft ganz fehlend. Flügelfalte der vorderen Zinke nicht anliegend. Hinterrand sehr dicht und lang behaart.

Schwinger honigbraun mit dunklerem Ring unter dem Kopfe.

Beine dunkelbraun, die Unterseite sowie die Schenkelbasis gelblich; sie sind stark beschuppt; die Schuppen ragen über die Spitzen der Tarsenglieder und besonders der Tibien hinaus.

Abdomen fleischroth, oben auf jedem Ring mit schwacher grauer, unterseits mit ebensolcher kurzer punktartiger Binde. Legeröhre vorstreckbar, gelb, an der Basis grau.

Arbeiten aus dem mineralogischen Institut zu Halle.

(Palaeontologische Abtheilung.)

III.

Bemerkungen und Beiträge zu den Braunkohlenfloren von Rott am Siebengebirge und Schlossnitz in Schlesien.

Vom Assistent **Dr. D. von Schlechtendal.**

Hierzu Tafel 2 und 3.

I. Rott.

Bei der Durchsicht und Bestimmung von Pflanzenresten aus dem Braunkohlengebirge von Rott, herrührend aus der Pohlig'schen Sammlung, fanden sich einige interessante Abdrücke, welche theils Pflanzen angehören, deren Auftreten bei Rott noch nicht nachgewiesen ist, theils aber auch zur Ergänzung bisheriger Beobachtungen von Werth sind. Es sind dieses Früchte von Ailanthus und Embothrites, Fruchtflügel von Engelhardtia und Blätter von Pistacia.

1. Ailanthus Weberi Schimper. (Tafel 2 Fig. 1).

Syn. Rhus ailanthifolia Weber. (Palaeontographica II Seite 213 und 214).

Weber sagt darüber: „Die vorliegenden — — Blätter gleichen — — ganz frappant den Blättern der — — Ailanthus glandulosa. — — — Ehe nicht die Gegenwart der Gattung Ailanthus durch Früchte oder dergl. nachgewiesen werden kann, ziehe ich es vor, der Gattung Rhus unsere Blätter unterzuordnen.“ — —

Schimper (Traité de Pal. veg. III p. 290 no. 8) ergänzt die von Weber gegebene Diagnose der Art und stellt sie unter obigen Namen zu Ailanthus.

Wenn noch irgend ein Zweifel über die Zugehörigkeit der Weber'schen Art zur Gattung Ailanthus gehegt werden könnte, so ist dieser durch das Auffinden von Ailanthus Früchten in jenen Schichten gegenstandslos geworden.

Es liegen aus der Pohlig'schen Sammlung zwei Abdrücke vor, von denen jedoch nur der eine gut erhalten ist.

Unter den bisher beschriebenen und dargestellten Ailanthus-Früchten gleicht die vorliegende Art durch die Form der Samenflügel wie die Gestalt des Nucleus am meisten der von Ailanthus recognita Saporta i. litt., von der sich als Rhopalospermites strangeaeformis Sap. eine Darstellung in Ann. sc. nat. Paris 1862 ser. 4 tom XVII, pag. 258 tab. 8, fig. 7 findet. (vergl. Schimper a. a. Ort p. 289 no. 5.) Diese Abbildung ist auf der beifolgenden Tafel in Fig. 2 wiedergegeben. Der Nucleus ist bei beiden Arten schief eiförmig, fast dreieckig mit dem zugespitzten Ende schief nach vorn und abwärts geneigt, der Samenflügel gegen die Basis allmählich verengt und an der Spitze abgestumpft.

Die Zugehörigkeit der Frucht zu Ailanthus Weberi ist kaum anzuzweifeln, da nur diese eine Ailanthus-Art vom Siebengebirge bekannt ist. Ist auch die Aehnlichkeit dieser Art mit der von Aix, welche nur in schlecht erhaltenem Zustande bekannt zu sein scheint, ziemlich gross, so finden sich doch genügend Unterschiede zwischen Beiden, welche die Arten auseinander halten. Die Frucht von Ailanthus Weberi ist immerhin schlanker und zierlicher gestaltet, besonders aber unterscheidet sie die deutlich hervortretende Nervatur der Flügel, welche besonders am Basaltheile wie auf dem Nucleus scharf ausgeprägt an die der Früchte von Ai. glandulosa erinnert, indem die durchlaufenden Nerven häufig anastomosiren oder durch feinere Zwischennerven verbunden werden.

2. Pistacia Gervaisii Saporta. Tafel 2 Fig. 3—11.

Schimper: Traité de Paléontologie végétale, Paris 1874 tome III führt von Armissan bei Narbonne zwei Pistacia-Arten auf, von denen die eine Art: Pistacia narbon-

nensis Marion (p. 266) nur dem Blatte nach, die andere Pistacia Gervaisii Saporta (p. 269) nur den Früchten nach bekannt ist.

Eine weitere Pistacien-Art ist aber aus jenen Schichten nicht bekannt geworden. Blatt wie Früchte aber gehören zur Lentiscus-Form.

(Auf der beiliegenden Tafel ist das Blatt in Fig. 3, ein Theil der Früchte in Fig. 4 dargestellt.)

Saporta beschrieb die Früchte früher als Carpolithes Gervaisii (Étud. II p. 383 tab. XI fig. 11, in Ann. sc. nat. ser. 5 tom. IV p. 239—244), doch erkannte er dieselben, nach Schimper (a. a. O.), später als Früchte einer Pistacia und zwar gleich denen, welche Wessel und Weber in „Neue Beiträge zur Tertiärflora der niederrheinischen Braunkohle" p. 55 tab. XI fig. 3 (Palaeontogr. IV p. 165, Taf. 30 Fig. 3) als fructus Artemisiae sp.? beschrieben und abbildeten.

(Eine Copie des von Wessel und Weber bei Rott beobachteten Fruchtstandes stellt auf unserer Tafel Fig. 5 dar.)

In gleicher Weise wurden hierher auch die von R. Ludwig in „Fossile Pflanzen aus den ältesten Abtheilungen der Rheinisch-Wetterauer Tertiär-Formation" (Palaeontogr. VIII p. 100 Taf. 33 Fig. 8) als zu Carpinus Salzhausensis R. Ludwig gehörig beschriebenen und abgebildeten Früchte gestellt.

Von diesen beiden deutschen Fundorten fehlte bisher noch jede Kenntniss der Blätter.

Durch das Auffinden von Pistacia (Lentiscus)-Blättern an einem dieser Fundorte musste auch die Deutung, welche Saporta den Früchten gegeben hatte, an Wahrscheinlichkeit gewinnen, die Richtigkeit der scharfsinnigen Untersuchung bestätigt werden. Dieses ist nun der Fall.

In dem vorliegenden Materiale aus dem Braunkohlengebirge von Rott fand sich zunächst und zwar den insectenführenden Schichten angehörend der Abdruck eines Blättchens (Fig. 6 und 7) in vortrefflicher Erhaltung vor, theils im Abdruck die Unterseite, theils in kohliger Substanz die Oberseite zeigend, welches nur einer Pistacia angehören konnte. Später gesellten sich ihm noch weitere Blätter, (Fig. 8—10) welche für Leguminosenblätter gehal-

ten waren, zu, ebenfalls aus denselben Schichten. Ingleichen fand sich der Abdruck einer Frucht, der wohl hierher zu stellen sein wird, da er den Abbildungen von R. Ludwig (a. a. O.) entspricht. Diese Frucht ist in Fig. 11 dargestellt.

Dieses gleichzeitige Vorkommen von Pistacia-Blättern und Pistacia-Früchten an zwei von einander weit entfernten Orten, jedoch unter gleichen Verhältnissen, führt zu dem naheliegenden Schluss, dass dieses Zusammenvorkommen von Blatt und Frucht, auch wenn ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen ihnen nicht augenscheinlich nachzuweisen ist, darauf hindeutet, dass beide Theile ein und derselben Pflanze angehören. Die grosse Uebereinstimmung aber zwischen Blatt wie Frucht der Pistacie von Armissan mit der von Rott berechtigt dazu, beide nicht für besondere Arten, sondern nur für Formen ein und derselben Art hinzustellen, zu der einerseits Pistacia oligocenica Mar. von Ronzon, (Marion in Ann. sc. nat. ser. 5 tom XIV, pl. 23, fig. 30—36) andererseits Pistacia Lentiscus L. der Jetztzeit als Voreltern und Nachkommen in naher Verwandtschaft stehen, wie dieses auch schon Marion (a. a. O. p. 353) des Näheren ausgeführt hat.

Es würde danach Pistacia Gervaisii Sap. nach meinem Dafürhalten die Art bezeichnen müssen, welcher sich P. forma narbonnensis Mar. von Armissau, und P. forma rottensis n. f. von Rott unterordneten.

Pistacia Gervaisii Sap. forma rottensis n.
Fig. 5—11.

Blätter Fig. 6—10.

Das in Fig. 6 in natürlicher Grösse und in Fig. 7 vergrössert dargestellte Blättchen ist ziemlich derb, kurz gestielt, unsymmetrisch, lang eiförmig, in den Blattstiel verschmälert, vor der Mitte einseitig bauchig erweitert, anderseitig gleichmässig zur Spitze gerundet; am oberen Ende ausgerandet mit feiner vorragender Spitze. Nerven ziemlich regelmässig und deutlich, Secundärnerven in fast rechtem Winkel vom Hauptnerv abgehend, gerade und nahe dem Rande einfach oder doppelt gegabelt, mit zwischen je zwei Gabelnerven verlaufendem abgekürzten Secundärnerv.

Dieses Blättchen scheint ein Endfiederblättchen gewesen zu sein, dafür spricht die zum kurzen Stiel verlängerte Basis, sowie die immerhin regelmässigere Ausbildung. Aus der noch theilweise erhaltenen Blattsubstanz lässt sich abnehmen, dass dieselbe von derber leder- oder pergamentartiger Beschaffenheit gewesen sei. Die Nervatur tritt, wie angegeben, an den bedeckten Stellen etwas zurück, doch sind auch dort der Hauptnerv und die abwechselnd kurzen und langen Secundärnerven, wie die Gabelung der letzteren deutlich erkennbar.

Auf der unteren Blattfläche lassen sich neben den schärfer als oberseits hervortretenden Secundärnerven auch Tertiärnerven, zum Theil recht deutlich, erkennen, welche unter rechten oder stumpfen Winkeln von den Secundärnerven ausgehend durch Verzweigung ein undeutliches, lockeres Maschennetz bilden.

Bei den in Fig. 8 und 10 abgebildeten Blättern ist eine zwei- bis dreifache Gabelung der Secundärnerven und Bildung von Camptodromien der letzten Gabeläste in grösster Randnähe stellenweise sehr deutlich zu bemerken, das Blatt selbst ist wie das in Fig. 9 dargestellte ein seitenständiges Fiederblättchen; es ist ungestielt, der Mittelnerv an der Basis kräftig entwickelt, verschmälert sich schnell und durchläuft das Blatt bis zur Spitze deutlich sichtbar. Die Secundärnerven treten unter etwas spitzerem Winkel aus, die abwechselnd längeren erreichen sich wiederholt gabelnd und verzweigend den Rand, wo in grösster Randnähe die letzten Gabeläste Camptodromien theils untereinander, theils mit Tertiärnerven bilden, deren Verzweigungen den Raum über den Hauptgabelungen mit einem lockeren Maschennetz erfüllen. Die Secundärnerven verlaufen meist gerade, ihre Gabeläste dagegen sind geschlängelt oder bogenförmig nach innen gekrümmt. Die verkürzten Secundärnerven verlaufen in das Maschennetz der Tertiärnerven oder verbinden sich durch einzelne stärker als die übrigen Tertiärnerven vortretende Nerven dieser Ordnung mit den längeren Secundärnerven. Alle Blättchen sind an der Spitze mehr oder weniger tief ausgerandet und zeigen mehr oder weniger deutlich die vorspringende charakteristische

Spitze. Der Blattrand ist zuweilen etwas wellig, stets aber scharf begrenzt von einer feinen Randleiste.

3. Engelhardtia Fritschii n. sp. Tafel 3 Fig. 1—2.

Der Mittellappen des Fruchtflügels ist kegelförmig zugespitzt, dreinervig, der Mittelnerv stark, geschlängelt und durch kräftige Fiedernerven mit den schwächeren Aussennerven verbunden.

Aus den insectenführenden Schichten von Rott (Coll. Pohlig).

Erscheint es auch gewagt, auf ein einzelnes, wenn auch vorzüglich erhaltenes Bruchstück eines Samenflügels eine neue Art zu gründen, so leitete mich dabei doch der Gedanke, dass es besser sei, diesen bei Rott aufgefundenen Abdruck als besondere Art zu behandeln und abzubilden, als denselben entweder einer der wenigen bekannten Arten unterzustellen, trotz der offenbaren Verschiedenheit, oder ihn nur als Engelhardtia sp.? aufzuführen. Die Benennung gerade dieses Abdrucks erschien mir auch aus dem Grunde wünschenswerth, weil bisher die rheinische Braunkohlenflora noch keinen Vertreter dieser Gattung aufweist.

Obwohl der Aderverlauf in Fruchtflügeln überhaupt auch bei ein und derselben Art vielfachen Veränderlichkeiten unterliegt, so finden sich doch gewisse den Arten eigenthümliche Charaktere, durch welche dieselben recht wohl unterschieden werden können, auch dann, wenn wie es hier der Fall ist, nur ein Bruchstück vorliegt.

Zu diesen Charakteren gehört die Anzahl der vom Nucleus aufsteigenden Hauptnerven des Mittellappens. Bei der vorliegenden Art sind es deren 3, von denen die beiden äusseren nur wenig schwächer sind als der mittlere Nerv, welcher sich mit ihnen durch verzweigte Seitennerven verbindet. Die dadurch gebildeten Felder sind durch weitere Verzweigungen von einem lockeren Maschennetz ausgefüllt.

Diese Dreizahl der Hauptnerven entspricht der von Saporta aufgestellten Art E. Brongniardtii (Ann. sc. nat. ser. 5. tom. XIV p. 199—200 pl. 12. fig. 5) und zwar stimmt unsere Art am meisten überein mit der hier (Fig. 3)

wiedergegebenen fig. 5 A′, bei welcher nur das feinere Maschennetz weggelassen wurde.

Die übrigen von Saporta gegebenen Abbildungen anderer Arten stimmen ebensowenig zu dem Abdruck von Rott als die anderer Autoren.

Einen wesentlichen Unterschied unserer Art von den übrigen sehe ich, ausser in der sehr geringen Grösse und abweichenden Gestalt des Flügels, in dem Auftreten starker Fiedernerven, welche nur wenig schwächer als der Mittelnerv, von diesen abzweigend sich mit den gleichstarken Aussennerven verbinden. Diese Nerven fehlen bei E. Brongniardtii oder sind doch nur sehr fein und von dem feineren Maschennetz nicht unterschieden, theils einfach, theils verzweigt aufsteigend. Ebenso sind die bei unserer Art so scharf hervortretenden von stärkeren Nerven umschlossenen Felder im Spitzentheil bei der genannten Art weniger deutlich.

4. Embothrites rottensis n. sp. Tafel 3 Fig. 4—6.

Die Samenflügel sind 6 mm lang, 3,5—4,5 breit, von 7 deutlichen, theils einfachen, theils gegabelten Nerven durchzogen, von denen der erste und siebente dem Seitenrande parallel sind.

Aus den insektenführenden Schichten des Braunkohlengebirges von Rott. (Coll. Pohlig).

Auf die vorliegende, in den zwei abgebildeten Samen-Abdrücken vorhandene Art passt die von Schimper (Traité II, p. 796) gegebene Gattungsdiagnose vorzüglich. Es heisst dort: „Semina in alam membranaceam superne producta, ala breviter elliptica, basi parum constricta, nervulis curvatis, puncto marginali verosimilite umbilicari conniventibus.“

Unter den bekannteren Arten steht der vorliegende Flügelsame dem von E. borealis Unger (von Sotzka, Radoboj und Kumi) einerseits, andererseits dem von E. leptospermos Ettingsh. (von Häring in Tirol) nahe, unterscheidet sich jedoch von beiden in mehrfacher Hinsicht.

Der Same von E. leptospermos (Fig. 7—9) ist den vorhandenen Abbildungen zufolge mehr oder weniger ei-

förmig oder rundlich und jederzeit auf der Flügelseite abgerundet, während der von Rott gegen den Flügel sich zuspitzt und eine mehr elliptische Gestalt zeigt. Ausserdem sind die Nerven der Flügel weit kräftiger entwickelt und lassen sich zum Theil bis an den deutlich an der Spitze eingezogenen Rand verfolgen, auch sind sie mit unbewaffnetem Auge schon deutlich sichtbar. Zwischen diesen Nerven treten noch unregelmässige feinere Nerven auf, die theils aus den Hauptnerven sich abzweigen, theils aber auch aus dem den Samen umgebenden Nerven entspringen. Solche feinere Nerven scheinen dem Samenflügel von E. leptospermos zu fehlen.

Von E. borealis Ung. ist E. rottensis durch die Nerven verschieden; obwohl nach Unger's Angabe (Syll. I p. 20) die Flügelhaut von E. borealis ohne Nervatur und nur mit schwachen Längsfalten versehen ist, so fand doch Ettingshausen (die Proteaceen der Vorw. Sitz.-Ber. d. Wien. Akd. 1851 p. 726) bei sorgfältiger Untersuchung von E. borealis sehr feine gegen die Spitze der Flügelhaut convergirende Streifen und sagt ausdrücklich, dass diese Eigenthümlichkeit an den Flügeln der Haken-Arten gänzlich fehle.

II. Schossnitz.

Die Aufarbeitung des hier lagernden Rohmaterials aus den Thonschichten von Schossnitz ergab in Betracht der Reichhaltigkeit der dortigen Tertiärflora, wie sie durch Göppert bekannt geworden ist, nur eine magere Ausbeute, indem fast ausschliesslich nur Reste von Weiden blosgelegt wurden. Zum weitaus grössten Theile waren die Thonstücke zu sandhaltig und zeigten nur auf den Aussenflächen Pflanzenreste; dort aber, wo reinere Thonlager auftraten, waren dieselben dicht mit über einander liegenden Weidenblättern bedeckt, welche alle ohne Ausnahme glattblätterigen Arten angehören. Neben den Blättern fanden sich Zweigstücke mit Blattknospen, einzelne Knospenschuppen und Nebenblätter, welche den von Göppert in „Die Tertiärflora von Schossnitz in Schle-

sien" (Görlitz 1855) Tafel XXVI Fig. 7—10 als Hülsen von Cassia sennaeformis abgebildeten Resten gleichzustellen sind.

Hinsichtlich dieser Reste schreibt Göppert a. a. O. Seite 39: „Ich würde nicht wagen, die Anwesenheit dieser Gattung (Cassia) vorauszusetzen, wenn nicht eine mir nicht mehr zweifelhafte Frucht entschieden für das Dasein derselben auch in dieser jüngeren Tertiärschicht spräche, welche ihres Interesses wegen gegen meinen sonstigen in solchen Fällen beobachteten Gebrauch, mit einem eigenen Namen zu bezeichnen mir erlaube, der so lange fortbestehen mag, bis vielleicht fortgesetzte Forschungen das etwaige Verhältniss derselben zu dem Blatt (sc. Cassia robinioides G. ebd. Fig. 6) klar werden lassen." Und Seite 40: „Cassia sennaeformis, legumine compresso membranaceo. In Schossnitz nicht selten in verschiedenen Grössen, jedoch nur selten mit Spuren von Samen, wie bei Fig. 8."

Auch Schimper hat (Traité de pal. veg. tom. III p. 387) unter Nr. 21 Cassia sennaeformis Göpp.: legumine parvo, reniformi, compresso, membranaceo, reticulato, als Art aufgenommen.

Auf der beiliegenden Tafel habe ich neben den neu aufgefundenen Abdrücken (Fig. 10—13) die von Göppert a. a. O. abgebildeten „Cassia-Früchte" (Fig. 14—17) und zum Vergleich einige Nebenblätter recenter glattblätteriger Weiden (Fig. 18—22) dargestellt. Die einfache Betrachtung dieser Zeichnungen ergiebt sofort, dass hier nicht Cassia-Früchte, sondern Nebenblätter von Weiden vorliegen. Mit diesem Ausfall der Cassia sennaeformis Göpp. dürfte auch die Art Cassia robinioides Göpp. hinfällig sein, von welcher Göppert selbst sagt . . . „in der Voraussetzung, dass sie überhaupt zu der Gattung Cassia gehört."

Eine grosse Uebereinstimmung zeigen die beiden Figuren 10 und 16, welche offenbar derselben Weidenart angehören, dafür spricht die Gestalt, die breite linienförmige Basis und der Verlauf der Leitbündel. Diese Art, sowie die in Fig. 14 und den übrigen Figuren von Göppert scheint keinerlei Zahnung am Rande gehabt zu haben, da-

gegen findet sich solche bei dem in Fig. 12 und 13 dargestellten Abdrucke.

Dieses Blättchen zeigt zwei runde dunkle Flecke, von einem lichten wieder dunkler umschatteten Hofe umgeben; ähnliche Flecke hielt Göppert (Fig. 8) für Samen. Ob diese Flecke Pilzgebilde darstellen, und darauf deuten die Höfe hin, oder ob es Cecidien sind, wie sie das recente Blättchen (Fig. 2) einer nordamerikanischen Weide zeigt, ist schwerlich festzustellen.

Ein weiterer Irrthum, auf welchen mich Herr Professor von Fritsch aufmerksam machte, sei hier gelegentlich berichtigt, da derselbe bisher wie es scheint in der Litteratur noch nicht bemerkt worden ist.

Auf Tafel XV der genannten Arbeit ist in Fig. 1 ein Blatt dargestellt als Populus Assmanniana, zu welchem Göppert auf Seite 24 bemerkt: „Offenbar ein in der Entwickelung begriffenes Blatt, wie auch die unverhältnissmässigen dicken Nerven schliessen lassen, ähnlich Populus alba der Jetztwelt."

Schimper (Traité Paléont. veg. II p. 696) stellt dasselbe zu Populus mutabilis: „Le P. Assmanni Goepp. est peutêtre une jeune feuille de cette espèce". Eine Vergleichung der Abbildung mit einem recenten Blatt von Trapa natans zeigt unwiderleglich, dass wir in Populus Assmanniana das Blatt einer Trapa vor uns haben, mit welchem es in allen seinen Theilen durchaus übereinstimmt, der dicke und lange Blattstiel, die unverhältnissmässig dicken Nerven, die Verzweigung des ersten Secundärnerven, von der der untere Zweig der Blattbasis anliegt, die rautenförmige Gestalt des Blattes und die Art der Randzahnung, selbst die Beschaffenheit der unteren Blattfläche entspricht vollständig den Eigenthümlichkeiten der Trapa-Blätter.

Die Deutung eines solchen Blattes als Populus-Blatt ist um so unbegreiflicher als Göppert in derselben Arbeit Fruchtreste von Schossnitz als zu Trapa gehörig erkannte und als Trapa Silesiaca und bifrons Seite 38 beschrieben und Tafel XXV in Fig 14 und 15 abgebildet hat.

Ueber das Vorkommen fossiler Trapa-Arten schreibt A. Schenk (Die fossilen Pflanzenreste. Breslau 1888,

Seite 244): „Rhombische gestielte Blätter, welche zu diesen Arten gehören können, sind nicht beobachtet, was möglicher Weise damit zusammenhängt, dass sie auf der Oberfläche des Wassers schwimmend zu Grunde gehen . . .“ So ist denn jenes Blatt von Schossnitz das erste und einzige Blatt einer vorzeitlichen Trapa, die als Trapa Assmanniana Göppert, sich zu Silesiaca und bifrons gesellt.

Erklärung der Abbildungen.

Tafel 2.

Fig. 1. Frucht von Ailanthus Weberi Schimper. Nat. Grösse.

Fig. 2. Frucht von Ailanthus recognita Saporta sp. von Armissan nach Saporta (Annales sc. nat. ser. IV. tom XVII tab. VIII. fig. 7, Rhopalospermites strangeaeformis Sap.) nat. Grösse.

Fig. 3. Blatt von Pistacia narbonnensis Marion von Armissan nach Marion (Annales sc. nat. ser V, tom XIV, pl. XXII, fig. Φ) Nat. Grösse.

Fig. 4. Früchte von Pistacia Gervaisii Saporta von Armissan nach Saporta (Annales sc. nat. ser. V, tom. IV, pl. XI, fig. 11 Carpothrites Gervaisii Sap.) Nat. Grösse.

Fig. 5. Früchte von Pistacia Gervaisii Saporta (nach Saporta) von Rott. Nach Wessel und Weber (Palaeontographica IV, p. 165. Tab. XXX, Fig. 3.) Nat. Grösse

Fig. 6. Blatt von Pistacia Gervaisii forma rottensis von Rott in nat. Grösse.

Fig. 7. Dasselbe Blatt in dreifacher Linearvergrösserung.

Fig. 8 und 9. Seitenständige Fiederblätter von Pistacia Gervaisii f. rottensis von Rott in nat. Grösse.

Fig. 10. Ein Blattfetzen derselben Art in dreifacher Linearvergrösserung.

Fig. 11. Eine Frucht von Pistacia Gervaisii f. rottensis (?) von Rott. In dreifacher Linearvergrösserung im Querschnitt.

Tafel 3.

Fig. 1. Mittellappen des Fruchtflügels von Engelhardtia Fritschi n. sp. in nat. Grösse aus der Insektenschicht von Rott.

Fig. 2. Derselbe in fünffacher Linearvergrösserung.

Fig. 3. Mittellappen eines Fruchtflügels von Engelhardtia Brongniartii Saporta von Armissan nach Saporta (Annales sc. nat. ser.

V, tom. XIV, pl. XII, fig. 5 A'.) das feinere Maschennetz ist fortgelassen. Vergrössert.

Fig. 4. Same von Embothrites rottensis n. sp. von Rott in nat. Grösse.

Fig. 5. Derselbe fünffach vergrössert.

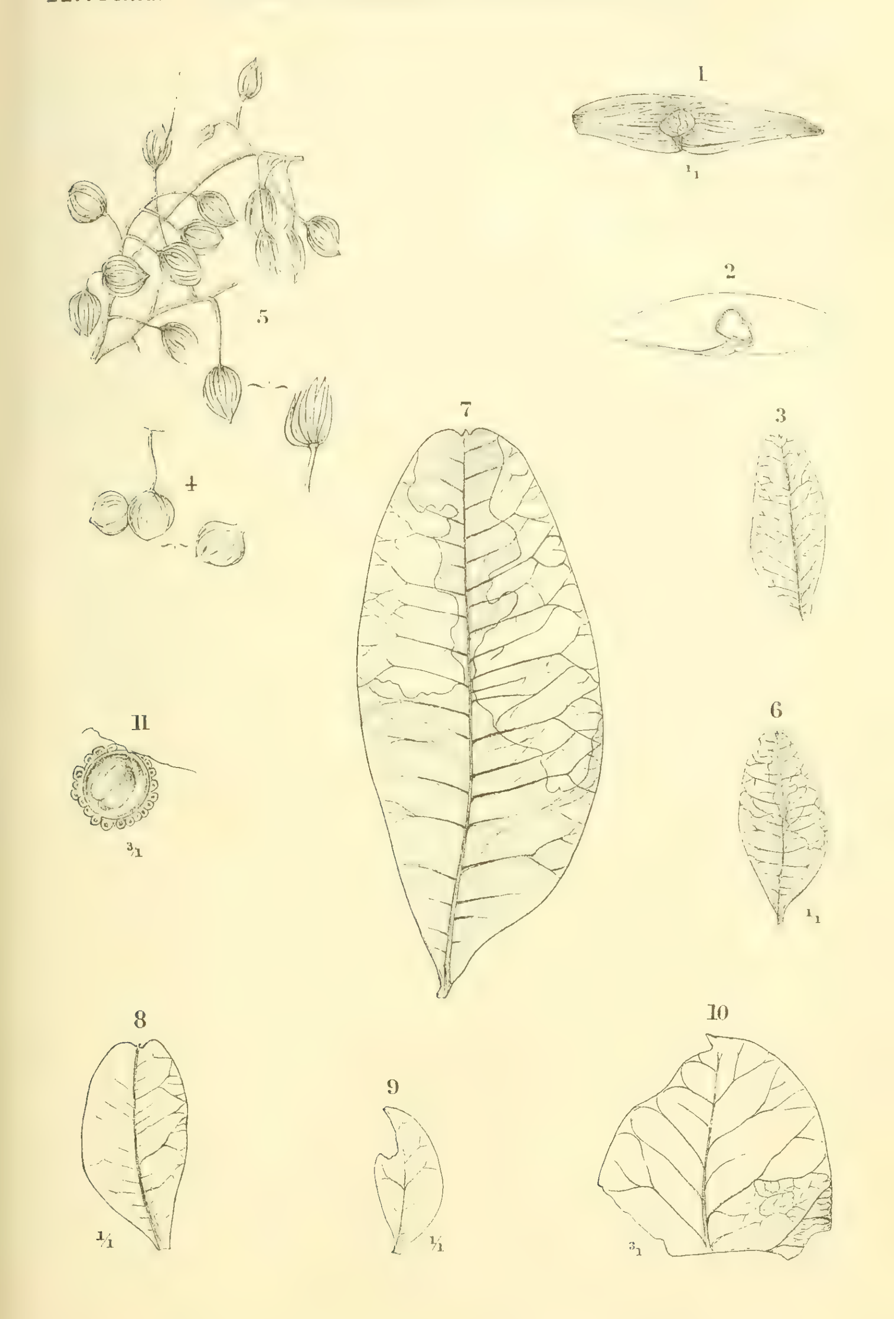
Fig. 6. Ein zweiter Same mit verletztem Flügel in gleicher Vergr.

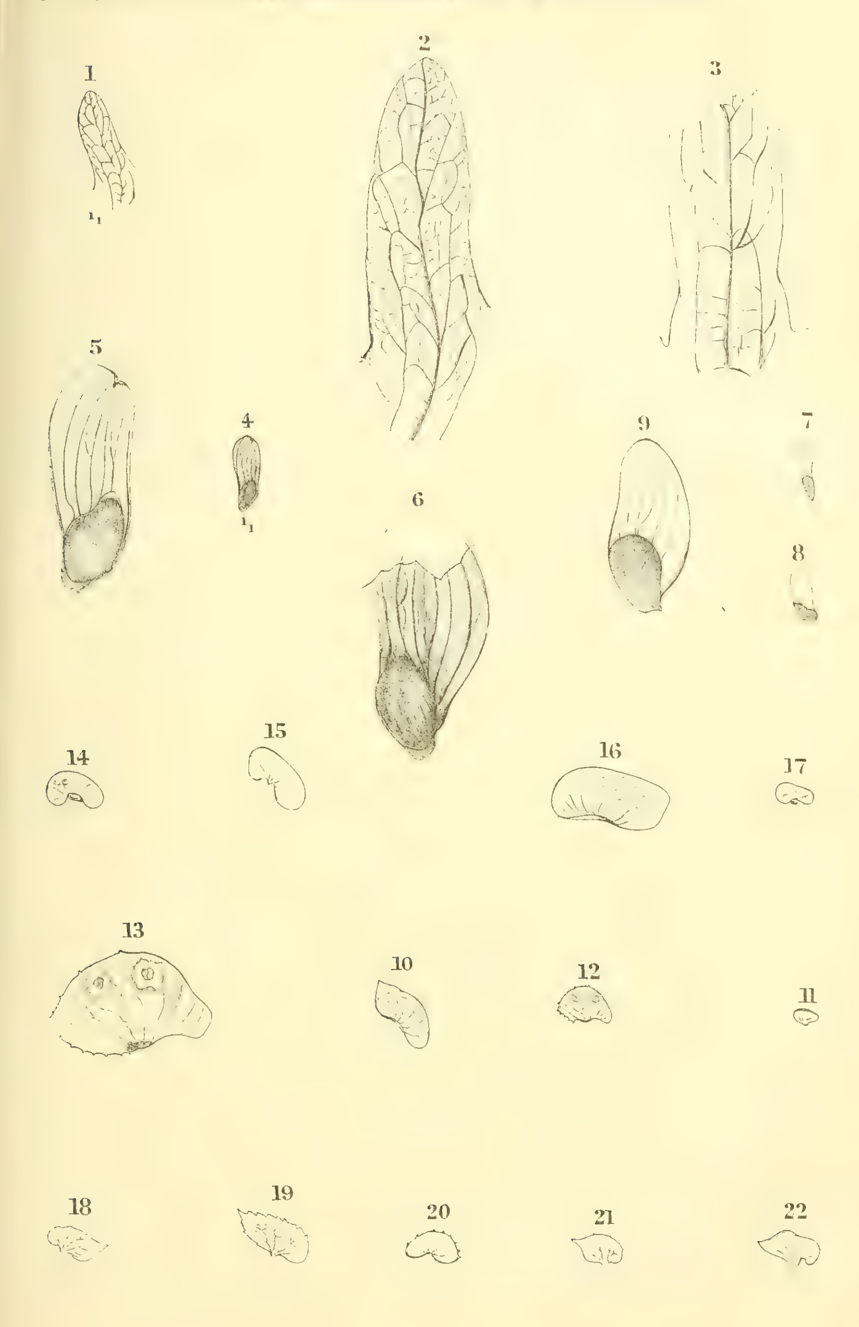
Fig. 7, 8 und 9. Embothrites leptospermos Ettingshausen von Häring in Tirol, nach Ettinghausen, Flora von Häring in Tirol, Abh. der k. k. geolog. Reichsanst. Wien, Band II, Tafel XIV, Fig. 17, 24 und y) 7 und 8 in Naturgrösse, 9 vergrössert.

Fig 10—13. Nebenblätter von Salix-Arten nach Original-Abdrücken von Schossnitz (Min. Mus. Halle): 10, Nervatur deutlich von einer breiten Basis ausstrahlend, Nerven gegen den Rand hin gegabelt und comptodrom verzweigt. 11, sehr kleines Nebenblatt mit undeutlichen Nerven, am Grunde zusammengezogen. 12, Nebenblatt mit deutlich gezähntem Rande, schwachen Nerven und zwei rundlichen dunklen Blattflecken, diese heller umhöft und dunkel umrandet (Pilzbildungen?), am Grunde zur schmalen Anheftungsstelle verengt. 13. Dasselbe Blatt vergrössert.

Fig. 14—17 „Legumina von Cassia sennaeformis Göepert“ von Schossnitz, nach Göppert (Die tertiäre Flora von Schossnitz in Schlesien, Tafel XXVI, Fig. 7—10.)

Fig. 18—22. Nebenblätter glattblätteriger Weiden der Jetztzeit in nat. Grösse; n. d. Nat.


1
1/1
2
5
4
7
3
6
1/1
11
3/1
8
1/1
9
1/1
10
3/1


1
2
3
5
4
9
7
6
8
14
15
16
17
13
10
12
11
18
19
20
21
22

Zur Identität des Boletus Satanas Lenz.

Von

Dr. Emil Pfeiffer, Jena.

Am Schlusse seiner Beschreibung des Bol. Satanas sagt Lenz, dass er denselben immer gesellig mit Bol. luridus und Bol. pachypus gefunden habe, dass er möglicherweise also nur eine Abart eines dieser beiden Pilze darstelle. Nachdem ich in diesem Frühjahr noch erfahren, dass auch ein Pilzforscher in Schnepfenthal ihn als eigene Art anzweifele, fand ich im Anfang August Gelegenheit, ihn auf der Hochfläche des hiesigen Forstes, wo er über den Terebratula-Bänken des unteren Muschelkalkes auf humösem Waldboden und meist am Rande von Laubwald vorkommt, von seinem Jugendstadium an zu beobachten und konnte dabei feststellen, dass er lediglich ein ausgewachsener Bol. lupinus Fries (Wolfs-Porling) = Bol. erythropus Krombholz ist. An den gleichen Standorten hatte ich in früheren Jahren schon immer einzelne, aber stets ausgewachsene Exemplare gefunden, welche der Beschreibung des Lenz'schen Bol. Satanas vollkommen entsprachen; die Verhältnisse dieses Jahres waren seiner Entwickelung so günstig gewesen, dass ich mehrfach Gruppen von vier Exemplaren, theils im Jugendstadium, theils ausgewachsen fand. Die Abbildungen und Beschreibung welche Krombholz in seinem Werke Heft V, S. 16 und Tafel 38, Fig. 7—10 vom Bol. lupinus Fries = erythropus Krombh. giebt, stimmten mit den jungen Exemplaren so genau überein,

als ob sie danach angefertigt wären, dagegen hat Krombholz die spätere Entwickelung mit so wenig Worten berührt, dass man klar ersehen kann, dass er seine Entfaltung nicht verfolgt hat, obschon er ihn zu den Schädlichen rechnet.

Gleichzeitig und an den nämlichen Standorten traten auch der Bol. luridus Schaeff, Schusterpilz, Donnerpilz, Hexenpilz, und der Bol. pachypus Fries, dickfüssiger Porling, auf, während ich den ebenfalls ähnlichen Bol. calopus Fries, Schönfuss, auf unseren Kalkbergen bisher nicht, sondern nur im Gebiete des Sandsteins fand. Letzterer ist durch das früh schon deutlich hervortretende geradlinig gekreuzte Netzwerk seines Stieles auf rothem und gelbem Grunde leicht zu unterscheiden. Bei Bol. lupinus und pachypus ist dies anfänglich mehr unter dem Hute versteckt und tritt durch seine Dichte undeutlich hervor und Bol. luridus hat überhaupt keine auffällige Netzstreifung. Bei seiner braunen Hautfarbe und Unschädlichkeit (an verschiedenen Orten wird er ja gegessen und zu Markte gebracht) braucht Letzterer gar nicht mit in Frage gezogen zu werden. Dagegen können Bol. pachypus und lupinus in vorgerücktem Alterszustand leicht mit einander verwechselt werden. Wenn dies Lenz passirt ist, so ist es um so mehr verzeihich, da auch die Sporen Beider so ähnlich sind, dass, gegründet auf diese, eine sichere Unterscheidung nicht möglich ist. Die Sporen Beider sind länglich kahnförmig, und zeigen 2 bis 3 Vakuolen in dem hellbraunen Zellinhalt; ihre Dimensionen schwanken zwischen 5 bis 6 μ Breite bei 13 bis 14 μ Länge.

Der Bol. lupinus hat jung einen flachen Hut, welcher sich mit seinem dünnen Rande dem rundbauchigen Stiel zur annähernden Kugelform anschmiegt. Der fast glatte Hut und Stiel sind weisslich meergrün, die dünne Röhrenschicht dunkelmeergrün; die Oberfläche der letzteren sowie der Stiel ist mehr oder weniger purpurroth angehaucht. Beim weiteren Wachsen wird der Hut polsterförmig und behält diese Form bis zuletzt bei, während seine Farbe durch bläulichweiss in schmutzig gelblichweiss übergeht.

Der Stiel bleibt immer dickbauchig, zeigt nun aber ein dunkelrothes, nach oben helleres, endlich braunrothes Netzwerk; den gleichen Farbenwechsel macht auch die Oberfläche der durch gelb in bräunlich grün übergehenden Röhrenschicht durch.

Der Bol. pachypus tritt mit einem sammetartig rauhen, aus dem Weissen ins Graue oder Bräunliche ziehenden, gleich anfänglich polsterförmigen Hute hervor, dessen dickere Porenschicht, ebenso wie der sich bald walzenförmig streckende und nur am Grunde noch knollenförmige Stiel hochgelb gefärbt sind. Weiterhin verflacht sich der Hut, nimmt eine mehr gelbe, ins Röthliche neigende Farbe an, und zeigt oft nur noch an dem schliesslich erhobenem und trotz Ueberwallung durch die Röhrenschicht zugeschärftem Rande Reste der sammetartigen Beschaffenheit. Das dichte gelbe Netzwerk des Stieles, welches anfänglich nur stellenweise hochroth angehaucht war, nimmt mit der Zeit eine rothbraune Farbe auf schmutzig braunem Grunde an, die Oberfläche der endlich grünbraunen Porenschicht dagegen eine schmutzig rothbraune. Das anfänglich gelbe Fleisch bleicht im Hute aus, im Stiele wird es mehr bräunlich, dort sich beim Durchschneiden ziemlich lange andauernd blau, hier röthlich färbend. Krombholz bringt Tafel 35, Fig. 10 bis 15 auch treffende Abbildungen des Bol. pachypus, hat ihn aber nicht bis zu dem Stadium verfolgt, wo die Aehnlichkeit mit dem Bol. lupinus eintritt. Für Lenz dürfte ein Zusammenwerfen Beider hiermit nachgewiesen sein; jedoch führt Winter in Rabenhorst's Kryptogamenflora S. 465." auch noch Bol. marmoreus Roques und Bol. snnguineus Krombh. als Synonyma auf. Die erste Angabe vermag ich nicht zu prüfen, dagegen hat Krombholz, der, wenn er etwas Eigenes bringt, gern seinen Namen zufügt, als Synonym des Bol. Satanas Lenz nur den Bol. sanguineus Pers. angeführt. Die Exemplare, an welchen er die von Lenz bekannt gegebene starke Giftigkeit seinerseits zu erproben Gelegenheit fand, kaufte er auf dem Markte, also wohl in entwickeltem Zustand und so dürften seine Abbildungen des Jugendzustandes nur sehr bedingtes Ver-

trauen verdienen. Hierfür sprechen auch weitere Abbildungen, welche er unter dem Namen Bol. sanguineus, rhodoxanthus Krombh. auf Tafel 37, Fig. 12 bis 15 jedoch ohne ein Wort Beschreibung vorführt und die theilweise recht gut einem Bol. pachypus mit bereits röthlich gewordenem Hute angehören können. Winter führt denselben als Synonym von Bol. sanguineus Fries an. Als Bestätigung der starken Giftigkeit dieses Bol. lupinus selbst in getrocknetem Zustand kann ich noch anführen, dass ein etwas über haselnussgrosses Stück durchgekauet, aber hinterher wieder ausgespuckt, nach 2 Stunden beginnend, mir einen auffälligen und trotz häufig schluckweise genossenen frischen Wassers und Weins, den ganzen Tag über anhaltenden Brechreiz verursachte; dagegen vermochte ich irgend welche Unannehmlichkeit durch die Ausdünstung des während der Nacht in der Nähe meines Kopfes liegenden frischen Schwammes nicht zu beobachten.

Ueber Berberin und Hydroberberin.

Von

Dr. R. Gaze in Marburg.

Das Berberin ist, abgesehen von den älteren Arbeiten von Hüttenschmidt[1]) Buchner und Sohn[2]), Fleitmann[3]), Bödecker[4]), Henry[5]), Perrins[6]), Hlasiwetz und von Gilm[7]) und Court[8]), in neuerer Zeit von E. Schmidt[9]), C. Schilbach[10]), H. Schreiber[11]) und W. H. Perkin jun.[12]) der Gegenstand von wissenschaftlichen Untersuchungen gewesen.

Die Untersuchungen der älteren Beobachter differiren sehr in ihren Angaben und ist wohl mit grosser Sicherheit anzunehmen, dass dieselben kein reines Berberin als freie Base analysirten, kann doch noch heutzutage das Berberinum purissimum des Handels nicht den Anspruch auf chemische Reinheit erheben, da dasselbe sich stets als mehr oder weniger chlor- und kohlensäurehaltig erweist.

---

1) Inaugural-Dissertation, Heidelberg, 1824.
2) Rep. f. Pharm. 48. 264; 56. 164.
3) Annal. Ch. u. Ph. 59. 160.
4) Annal. Ch. u. Ph. 66. 384; 69. 40.
5) Annal. Ch. u. Ph. 115. 132.
6) Annal. Ch. u. Ph. Supl. 2. 171.
7) Annal. Ch. u. Ph. Supl. 2. 191; 122. 256.
8) Zeitschrift f. Naturwissenschaften B. 56. S. 407. 1883.
9) Mittheil. a. d. Pharm. Chem. Inst. Marburg, Heft II.
10) Zeitschrift f. Naturwissenschaften 1885. B. 58. S. 590.
11) Inaugural-Dissertation, Marburg 1888.
12) Journal of the Chemical Society, Febr. 1889.

C. Schilbach und H. Schreiber beschäftigten sich in ihren Arbeiten mit der Aufgabe, vollständig reines Berberin darzustellen, und sei es mir gestattet, die Darstellungsmethoden der letztgenannten Verfasser in Kürze anzuführen, ehe ich zu meinen Versuchen zur Herstellung von Berberinum purissimum übergehe, die ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Schmidt ausführte.

Nach dem von Fleitmann angegebenen Verfahren war es Schilbach[1]) nicht gelungen, reines Berberin zu erhalten. Von demselben negativen Erfolge waren die Versuche begleitet, die reine Base durch Einwirkung von Silberoxyd auf in Wasser gelöstes salzsaures Berberin oder durch Zersetzen einer heissen wässrig-spirituösen Lösung des Chlorids mit Ammoniak im grossem Ueberschuss zu gewinnen.

Das beste Resultat erzielte Schilbach in der Weise, dass er zu einer heissen, verdünnt-alkoholischen Lösung des völlig reinen Berberinsulfats völlig chlorfreien, frisch gefällten, kohlensauren Baryt zusetzte und nach dem Erkalten des Filtrats dasselbe im luftverdünnten Raum auf ein kleines Volumen eindampfte. Durch Umkrystallisiren der erhaltenen Krystalle erhielt Schilbach ein vollkommen chlorfreies Product, welchem er auf Grund der ausgeführten Elementaranalysen die Formel $C^{20}H^{17}NO^4 + 5H^2O$ ertheilte, obwohl die ausgeführten Elementaranalysen unter einander sehr differirten und von dem berechneten Werthe noch ziemlich weit entfernt waren. Beim Erhitzen verlor sein Präparat 5 Molecüle Wasser, während der Rückstand bei der Elementaranalyse folgende Resultate lieferte:

I.	II.	III.
68,00 % C.	69,49 % C.	70,22 % C.
5,45 % H.	5,52 % H.	5,09 % H.

Berechnet für:
$C^{20}H^{17}NO^4$
71,64 % C.
5,07 % H.

---

1) Diese Zeitschrift 1885 Bd. 58, S. 590.

Die von C. Schilbach erhaltenen Resultate lassen sich höchst wahrscheinlich damit erklären, dass das zur Analyse benutzte Berberin wohl vollkommen frei von Salzsäure und Schwefelsäure, nicht jedoch frei von Kohlensäure und Feuchtigkeit gewesen ist, da getrocknetes Berberin diese Körper mit grosser Begierde anzieht.

H. Schreiber stellte das Berberin in ähnlicher Weise dar. Er bereitete zuerst ein vollkommen chlorfreies Sulfat, fügte zu der mässig erwärmten Lösung desselben einen geringen Ueberschuss von Barytwasser und trennte nach mehrstündigem Stehen die Lösung von dem Niederschlag. Den Ueberschuss von Baryt entfernte er durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in die erwärmte Lösung. Nach dem Eindampfen zur Trockne trocknete er die ganze Masse im Wasserstoffstrom bis zum constanten Gewicht, löste dieselbe in kohlensäurefreiem Wasser auf und liess die Lösung über Aetzkalk verdunsten. Auf diese Weise erhielt Schreiber Krystalle, die vollkommen einheitlich waren und ohne Umkrystallisation zur Elementaranalyse Verwendung finden konnten.

Schreiber berechnete aus den gefundenen Werthen die Formel $C^{20}H^{17}NO^{4} + 6H^{2}O$. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom gab dieses Berberin seine sämmtlichen sechs Molecüle Krystallwasser ab.

Ferner gelang es Schreiber, aus dem sauren Berberincarbonat, welches er durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in die auf die vorhin angegebene Weise bereitete Berberinlösung erhalten haben will, durch Erhitzen im Wasserstoffstrom bei 100^{0} das Krystallwasser und die Kohlensäure vollkommen zu entfernen und auf diese Weise zu einem reinen Berberin zu gelangen.

Ich versuchte nun zuerst, das Berberin nach dem ersten von Schreiber angegebenen Verfahren darzustellen. Es gelang mir wohl auch, auf diese Weise reines krystallisirtes Berberin zu erhalten, doch entsprach die quantitative Ausbeute nicht den gestellten Erwartungen. Es ist nicht zu vermeiden, dass durch das Eindampfen der grossen Mengen von Flüssigkeiten, die man immer erhält, da das Berberinsulfat in Wasser zu schwer löslich ist, das Berberin durch

den gleichzeitigen Einfluss der atmosphärischen Luft und der Temperatur schon mehr oder weniger eine Zersetzung erleidet, dabei in harzartige Körper übergeht, die nicht mehr auf Zusatz von Säuren die charakteristischen Salze des Berberins abscheiden. Es ist wohl möglich, dass, wenn die Operation des Abdampfens im luftverdünnten Raume vorgenommen wird, diese Darstellungsmethode bessere Resultate liefert.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, eine Darstellungsmethode zu finden, welche einerseits das Umkrystallisiren des Berberinsulfats, andrerseits das Abdampfen grösserer Mengen Flüssigkeit nach Möglichkeit umgehen sollte. Meine Darstellungsmethode weicht desshalb von den bisherigen vollkommen ab.

Als Ausgangsmaterial wählte ich das Aceton-Berberin, welches sich besonders dadurch auszeichnet, dass es die Verunreinigungen aus dem Berberinsulfat nicht mit aufnimmt und man auch aus chlorhaltigem Berberinsulfat ein vollkommen chlorfreies Aceton-Berberin erhalten kann. Gelang es nun, aus dem Aceton-Berberin das Aceton in irgend einer Weise abzuspalten, so musste dies der einfachste Weg sein, um zu einem reinen Berberin zu gelangen.

Aceton-Berberin.

$C^{20}H^{17}NO^{4} . C^{3}H^{6}O$.

Das Aceton-Berberin wurde von Schreiber[1]) zuerst dargestellt. Die von Schreiber angegebene Bereitungsweise schlug ich jedoch nicht ein, da ich mir die Aufgabe stellte, eine Darstellungsweise herauszufinden, nach der das Aceton-Berberin in möglichst einfacher Weise und wenn möglich in einer der Theorie möglichst nahe kommenden Ausbeute erhalten werden konnte. Nach vielfachen Versuchen gelangte ich auf folgendem Wege zu dem gewünschten Ziele.

Fünfzig Gramm käufliches Berberinsulfat wurden in einem Kolben mit tausend Gramm Wasser und fünfhundert

1) Inaugural-Dissertation, Marburg 1888.

Gramm Aceton auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Lösung erhitzt und der heissen, filtrirten Lösung Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt. Das Ganze wird sofort milchig trübe, das gebildete Aceton-Berberin schwimmt zum Theil in Gestalt von öligen Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, erstarrt allmählich krystallinisch und fällt zu Boden. Schüttelt man die trübe Mischung kurze Zeit kräftig durch, so wird dieselbe vollkommen klar, es scheidet sich aus der heissen Flüssigkeit die Hauptmenge des Aceton-Berberins sofort krystallinisch ab, während sich aus der darüber befindlichen, rothbraun gefärbten Mutterlauge nur noch geringe Mengen von Aceton-Berberin abscheiden.

Nach zwölfstündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Aceton-Berberin abgesaugt und mit kaltem destillirten Wasser so lange nachgewaschen, bis das Ablaufende auf Zusatz von Chlorbaryumlösung keine Veränderung mehr zeigte. In dieser Weise dargestellt, bildete das Präparat nach dem Trocknen im Wasserbadtrockenschrank ein citronengelbes, krystallinisches, grobes Pulver. Die quantitative Ausbeute betrug aus zwei Darstellungen von je 50 g Berberinsulfat 44 bez. 43 g, während die Theorie 45,38 g verlangt.

Die Mutterlauge konnte demnach nur noch geringe Mengen Aceton-Berberin enthalten und wurde dieselbe nicht weiter auf Aceton-Berberin verarbeitet. Jedoch wurde dieselbe nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zur Wiedergewinnung des überschüssigen Acetons der Destillation unterworfen und aus dem mit Kaliumcarbonat entwässerten und nochmals rectificirten Destillat das Aceton wiedergewonnen.

Das Auftreten einer blauen Fluorescenz bei starker Verdünnung der Mutterlauge, die Schreiber bei seiner Darstellungsweise unter Anwendung von Kalilauge beobachtet hat, konnte nach meiner Darstellungsmethode nicht constatirt werden.

Zur Ausführung der Elementaranalyse krystallisirte ich das Aceton-Berberin aus heissem Aceton um und erhielt dasselbe in gut ausgebildeten, tafelförmigen, rothgelb

gefärbten Krystallen. Die Elementaranalysen des zerriebenen, bei 100° getrockneten Präparates lieferten folgende Werthe:

I) 0,2170 g gaben 0,1135 g H^2O = 5,787 % H.
und 0,5582 g CO^2 = 69,86 % C.
II) 0,1948 g gaben 0,1047 g H^2O = 5,97 % H.
und 0,5011 g CO^2 = 70,155 % C.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C^{20}H^{17}NO^4 . C^3H^6O$		I.	II.
C.	70,23 %	69,86 %	70,15 %
H.	5,85 %	5,79 %	5,97 %.

Die gefundenen Werthe berechtigen demnach zu der Annahme der Formel $C^{20}H^{17}NO^4 . C^3H^6O$ für das dargestellte Präparat.

Die angegebene Darstellungsweise des Aceton-Berberins bietet den Vortheil, dass bei Anwendung von Natronlauge das leicht lösliche schwefelsaure Natron gebildet wird, das durch Auswaschen mit Wasser bequem entfernt werden kann. Es wird ferner das Aceton-Berberin in einer der Theorie sehr nahekommenden Menge erhalten und zwar sofort in einer solchen Reinheit, dass der Verarbeitung auf Berberin und auf Salze des Berberins nichts im Wege steht.

Die Darstellung reiner Berberinsalze aus dem Aceton-Berberin gestaltet sich zu einer höchst einfachen. Das Aceton-Berberin wird fein zerrieben, in Wasser suspendirt und nach Zusatz der betreffenden Säure, deren Salz man darstellen will, erwärmt. Das Eintreten der Zersetzung macht sich durch das Auftreten des Geruchs nach Aceton wahrnehmbar, während gleichzeitig die Lösung des Ganzen fortschreitet. Nach vollkommener Lösung und Filtration überlässt man dann das Ganze der Krystallisation. In dieser Weise wurden das schwefelsaure, salzsaure, bromwasserstoffsaure, jodwasserstoffsaure und weinsaure Salz dargestellt und in schönen, gelben Krystallen von vollkommen chemischer Reinheit erhalten.

Reines Berberin.

Die ersten Versuche zur Gewinnung von reinem Berberin aus Aceton-Berberin führte ich in der Weise aus, dass ich dasselbe in Mengen von zwei Gramm, fein zerrieben, mit 96% Alkohol anschüttelte und in einem mit einem Steigerohr versehenen Rundkölbchen auf dem Wasserbade erwärmte. Hierbei löste sich das Aceton-Berberin unter gleichzeitiger Dunkelfärbung der Lösung allmählich auf. Das Erwärmen setzte ich so lange fort, bis ein weiterer Zusatz von Alkohol keine Trübung mehr hervorrief oder das Ganze nach dem Erkalten klar blieb. Engte ich eine derartige Lösung auf dem Wasserbade ein und sättigte dieselbe mit Kohlensäureanhydrid unter gleichzeitiger Abkühlung in einer Kältemischung, so erhielt ich einen voluminösen, rothbraunen Niederschlag. Von der rothbraunen Mutterlauge befreit, in erwärmtem Alkohol gelöst und unter denselben Bedingungen wie vorher mit Kohlensäureanhydrid behandelt, erhielt ich einen bedeutend heller gefärbten Niederschlag, der nach nochmaliger, gleicher Behandlung sich in hellbraunen, büschelförmig gruppirten Nadeln ausschied. Dieselben erwiesen sich als stark kohlensäurehaltig und lag demnach ein kohlensäurehaltiges Berberin vor. Es war durch diesen Versuch erwiesen, dass sich aus dem Aceton-Berberin das Aceton durch Erwärmen mit Alkohol abspalten lässt, da ja nur die reine Base im Stande ist, Kohlensäure zu absorbiren. Der Frage, ob ein saures Berberincarbonat sich hierbei gebildet hat, dessen Existenz Schreiber[1]) annimmt, bin ich nicht näher getreten und lasse dieselbe offen. Die nach dem Vorversuch angestellten Versuche im Grossen gaben jedoch theils negative, theils quantitativ sehr wenig lohnende Resultate. Höchstwahrscheinlich tritt durch das längere Erhitzen bei den grösseren Portionen eine theilweise Zersetzung des Berberins ein, da dabei immer mehr oder weniger harzartige Körper erhalten wurden.

Jedenfalls zwangen die angestellten Versuche, ein Lösungsmittel ausfindig zu machen, welches das Aceton-

---

1) Inaugur.-Dissert. Marburg, 1888.

Berberin schneller zersetzt als Aethylalkohol. Versuche, die mit Methylalkohol ausgeführt wurden, führten zu keinen Resultaten.

Bei Anwendung eines Gemisches von Aether und Alkohol gelang es mir nur ein einziges Mal, zu einem gut krystallisirten Körper zu kommen. Und zwar hatte ich den Versuch in der Weise ausgeführt, dass ich 2 g fein zerriebenes Aceton-Berberin mit einem Gemisch von 25 ccm absolutem Alkohol und 20 ccm Aether in einem mit einem Steigerohr versehenen Rundkölbchen auf dem Wasserbade erwärmt hatte. Nach mehreren Stunden versetzte ich die erhaltene Lösung nach dem Erkalten mit Aether und erhielt dabei einen hellbraunen, amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in Wasser zu einer hellbraunen Flüssigkeit löste und sich aus dieser Lösung in büschelförmig gruppirten Nadeln von gelblich brauner Farbe abschied. Auch in Alkohol war der Niederschlag löslich und schied sich aus dieser alkoholischen Lösung in Krystallen aus, die in Form und Farbe vollkommen den aus der wässrigen Lösung erhaltenen glichen. Die von dem amorphen Niederschlag getrennte Mutterlauge setzte nach mehrtägigem Stehen noch Krystalle an den Wandungen des Gefässes ab, die in Wasser löslich waren und aus dieser Lösung auch wieder herauskrystallisirten. Trotzdem ich den Versuch unter den gleichen Bedingungen zu wiederholten Malen ausführte, erhielt ich die oben erwähnten Krystalle niemals wieder. Jedenfalls scheint auch hier die Dauer des Erhitzens von besonderem Einfluss zu sein. War also die Darstellung im Kleinen nach dieser Methode schon unsicher, so konnte an eine Darstellung im Grossen gar nicht gedacht werden.

Bedeutend bessere Resultate lieferten die Versuche unter Anwendung von Chloroform. Ich erwärmte hierbei 4 g fein zerriebenes Aceton-Berberin mit 50 ccm Chloroform in einem mit einem Steigerohr versehenen Rundkölbchen drei Stunden lang im Wasserbade. Das Aceton-Berberin ging hierbei verhältnissmässig schnell in Lösung, während die Lösung zunehmend eine dunkelrothbraune Färbung annahm. Nach 12stündigem Stehen war die Lösung noch vollkommen klar, auch konnte eine Abscheidung

von harzartigen Substanzen nicht beobachtet werden. Mit absolutem Alkohol versetzt blieb die Lösung auch nach mehrtägigem Stehen vollkommen klar. Auf Zusatz von Aether entstand jedoch ein Niederschlag, der abfiltrirt sich in heissem Wasser vollkommen löste und aus dieser Lösung nach dem Erkalten sich in Krystallen abschied. Die Mutterlauge gab auf weiteren Zusatz von Aether eine erneute Abscheidung eines heller gefärbten Niederschlages, der sich ebenfalls in Wasser beim Erwärmen löste und in Krystallen wieder ausschied.

Befreite ich die gesammten Mutterlaugen durch Abdestilliren von Aether und Chloroform und zog den Rückstand mit Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade aus, so konnte ich auch aus dieser Lösung Krystalle von gleicher Farbe und Beschaffenheit wie die vorhin erwähnten erhalten.

Aus dem letzten Versuche zog ich den Schluss, dass das Chloroform sich am besten zur Abspaltung des Acetons aus dem Aceton-Berberin eignen müsste, umsomehr als die Zersetzung des Aceton-Berberins verhältnissmässig schnell und ohne Abscheidung von harzartigen Körpern verlaufen war. Da ich jedoch die Fällungen mit Aether gern vermeiden wollte, so wiederholte ich die Versuche mit Alkohol noch einmal, führte dieselben unter Zusatz von Chloroform aus und kam auf diese Weise zu befriedigenden Resultaten.

Die Spaltung des Aceton-Berberins gelang mir am glattesten, wenn ich die Operation in folgender Weise ausführte. Zwei Gramm fein zerriebenes Aceton-Berberin wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol und 5 ccm Chloroform 12 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Entfernung des Rückflusskühlers dampfte ch das Ganze etwas ab und liess den Kolben zugestopft 24 Stunden stehen. Nach diesem Zeitraum hatte sich ein reichlicher, graubrauner, krystallinischer Niederschlag gebildet, welcher nach Entfernung der Mutterlauge sich bei dem Erwärmen auf dem Wasserbade fast vollkommen in Wasser zu einer rothbraunen Flüssigkeit löste. Nach dem

Erkalten war die ganze Lösung zu einem Brei von büschelförmig gruppirten, gelbbraunen Nadeln erstarrt.

Dieselben wurden durch Absaugen von der anhaftenden Mutterlauge befreit, aus Wasser umkrystallisirt und bildeten gut ausgebildete, zu Büscheln vereinte Nadeln von gelbbrauner Farbe, die vollkommen einheitlich aussahen. Aus der Mutterlauge konnten durch weiteres Eindampfen noch Krystalle erhalten werden. Versuche, die mit grösseren Mengen Aceton-Berberin (10 g) in gleicher Weise ausgeführt wurden, lieferten dieselben glatten Resultate.

Da die Abspaltung des Acetons sehr glatt verläuft, ohne dass ein harzartiger (in Wasser unlöslicher) Körper in nennenswerther Menge gebildet wird, dieselbe ferner sehr schnell und leicht ausgeführt werden kann, längeres Erhitzen und Abdampfen dabei vermieden wird, so dürfte diese Darstellungsweise von den bis jetzt angegebenen wohl die einfachste sein und sich auch zur Darstellung des Berberinum purissimum im Grossen eignen.

Die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser erhaltenen Krystalle erwiesen sich nach dem Verpuffen mit Salpeter als vollkommen chlorfrei.

Das umkrystallisirte Berberin wrude nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier zur Elementaranalyse verwendet und ergaben die Analysen Werthe, die für die Annahme eines mit $5\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser krystallisirten Berberins sprechen.

I.	0,2060 g gaben	0,1080 H^2O	=	5,83 %	H
	und	0,4173 CO^2	=	55,24 %	C.
II.	0,2219 g gaben	0,1157 H^2O	=	5,79 %	H
	und	0,4476 CO^2	=	55,01 %	C.
III.	0,1929 g gaben	0,1071 H^2O	=	6,17 %	H
	und	0,3920 CO^2	=	55,42 %	C.

Berechnet für.	Gefunden:		
$C^{20}H^{17}NO^4 + 5\frac{1}{2}H^2O$	I.	II.	III.
C 55,30 %	55,24 %	55,01 %	55,42 %
H 6,45 %	5,83 %	5,79 %	6,17 %.

Es scheint jedoch nicht ausgeschlossen, dass die Krystalle bei dem Trocknen und Pressen zwischen Fliesspapier ein halbes Molekül Wasser abgegeben haben, das bei der Aufbewahrung wieder aufgenommen werden kann. Denn dasselbe Präparat lieferte nach kurzer Aufbewahrung Werthe, die ein mit sechs Molekülen Wasser krystallisirendes Berberin verlangt.

0,2259 g gaben 0,1298 H^2O = 6,38 % H.
und 0,4496 CO^2 = 54,27 % C.

Berechnet für $C^{20}H^{17}NO^4+6H^2O$:	Gefunden:
C 54,18 %; H 6,55 %.	C 54,27 %; H 6,38 %.

Die Beobachtung, welche Schreiber gemacht hat, dass das Berberin dem Einfluss des Lichts und der Luft ausgesetzt sich leicht dunkler färbt und Kohlensäure aus der Luft aufnimmt, kann ich für das nach obigen Angaben dargestellte Berberin nicht bestätigen. Eine Probe des mit 6 Molekülen Wasser krystallisirten Berberins zeigte nach zweitägigem Aufbewahren an der Luft nicht die geringste Veränderung in der Farbe und nicht die geringste Kohlensäureentwickelung nach dem Uebergiessen mit einer verdünnten Säure.

Ebenso hatte eine wässrige Berberinlösung nach mehrtägigem Aufbewahren keine bemerkenswerthe Veränderung erlitten, während Schreiber angiebt, dass auch diese, den gleichen Bedingungen wie beim reinen Berberin ausgesetzt, sich leicht dunkler färbt und mit Begierde saure Dämpfe aus der Luft absorbirt.

Erhitzte ich das mit 6 Molekülen Wasser krystallisirte Berberin vorsichtig bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur, so gab dasselbe vier Moleküle Krystallwasser ab. 0,2688 g verloren 0,0422 g = 16,44 %, während $C^{20}H^{17}NO^4+6H^2O$ bei Abgabe von 4 Molekülen Krystallwasser einen Verlust von 16,25 % verlangt.

Berechnet:	Gefunden:
16,25 %	16,44 %.

Versuchte ich das Krystallwasser durch Erhitzen im Wasserbade und Durchleiten eines getrockneten Wasserstoffstromes zu entfernen, so erhielt ich hierbei Werthe,

die mit den durch directes Erhitzen im Luftbade erhaltenen vollkommen übereinstimmten. Die Bestimmungen führte ich in der Weise aus, dass ich das Berberin im Wasserbade unter Durchleiten eines getrockneten Wasserstoffstromes erhitzte, in einem getrockneten und von Kohlensäureanhydrid befreiten Luftstrom erkalten liess und die Operation bis zum constanten Gewicht wiederholte.

I. 0,4564 g verloren 0,0724 g H^2O = 15,86 %.
II. 0,9310 g verloren 0,1510 g H^2O = 16,22 %.

Berechnet für einen Verlust von 4 Molekülen Wasser eines mit 6 Molek. Wasser kryst. Berberins:	Gefunden: I.	II.
16,25 %	15,86 %	16,22 %.

Auch beim Aufbewahren über Schwefelsäure erleidet das Berberin einen Gewichtsverlust. Zwar wird das Wasser sehr langsam abgegeben, doch werden höchst wahrscheinlich auch 4 Moleküle Wasser dem Berberin entzogen. Allerdings erhielt ich erst nach monatelanger Aufbewahrung ein constantes Gewicht und zwar verloren 0,4733 g, 0,0726 g H^2O = 15,34 %.

Berechnet:	Gefunden:
16,25 %	15,34 %.

Dabei zeigte dieses entwässerte Berberin keine einheitliche Farbe; die an der Oberfläche befindlichen Parthien waren etwas heller gefärbt als die unteren und glaube ich daraus schliessen zu dürfen, dass die Schwefelsäure auf die unteren Schichten nicht genügend einwirken konnte, trotzdem ich das Berberin in dünner Schicht auf einem Uhrglas ausgebreitet der Einwirkung der Schwefelsäure überlassen hatte. Eine Probe dieses Berberins habe ich noch der Elementaranalyse unterworfen und komme ich weiter unten auf die erhaltenen Resultate zurück.

Das auf verschiedene Weise getrocknete Berberin benutzte ich noch zur Ausführung einiger Elementaranalysen. Hierbei machte ich die Beobachtung, dass das zum Theil entwässerte Berberin mit grosser Begierde Feuchtigkeit anzog, so dass ein genaues Wägen im offenen Schiffchen

nicht möglich war. Ich erhielt bei einer derartigen Verbrennung Resultate, die nicht mit den für das Restproduct $C^{20}H^{17}NO^4 + {}_2H^2O$ erwarteten und berechneten Werthen übereinstimmten, sondern einem mit $2^1/_2$ Mol. krystallisirten Berberin am nächsten kamen.

0,1621 g gaben 0,0846 H^2O = 5,80 % H
und 0,3781 CO^2 = 63,61 % C.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{17}NO^4 + 2^1/_2H^2O$	
C. 63,16 %	C. 63,61 %
H. 5,79 %	H. 5,80 %

Bei einer zweiten Elementaranalyse brachte ich das im Wasserstoffstrom getrocknete Berberin in das Platinschiffchen und dieses in ein verschliessbares Wägerohr.

Die während dieser Operation angezogene Feuchtigkeit versuchte ich durch Erhitzen bei einer Temperatur von 80—90° im Luftbade zu entfernen. Jedoch scheint bei dieser Temperatur ein $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser enthaltendes Berberin beständig zu sein, da die Elementaranalyse hierfür übereinstimmende Werthe lieferte.

0,1645 g gaben 0,0841 H^2O = 5,68 % H
und 0,3789 CO^2 = 62,81 % C.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{17}NO^4 + 2^1/_2H^2O$	
C 63,16 %	C 62,81 %
H 5,79 %	H 5,68 %.

Von dem im Luftbade getrockneten Berberin erhielt ich aus einer Probe, wo die Temperatur für kurze Zeit über 100° hinausgegangen war, Werthe, die für ein noch $1^1/_2$ Moleküle Wasser enthaltendes Berberin übereinstimmten, während eine zweite Verbrennung einer genau bei 100° getrockneten Probe annähernde Resultate gab, die ein noch zwei Moleküle Wasser enthaltendes Berberin verlangt.

I. 0,1710 g gaben 0,0809 H^2O und 0,4126 CO^2

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{17}NO^4 + 1\frac{1}{2}H^2O$	
C. 66,29%	65,80%
H. 5,52%	5,26%

II. 0-2031 g gaben 0,0907 H^2O = 4,96% H.
und 0,4823 CO^2 = 64,76% C.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{17}NO^4 + 2H^2O$	
C. 64,69%	64,76%
H. 5,66%	4,96%

Bemerken will ich noch, dass das bei 100° getrocknete Berberin eine bedeutend dunklere Farbe besass, als das im Wasserstoffstrom getrocknete und nachher bei 80—90° nachgetrocknete Berberin, welches sich von dem nur im Wasserstoffstrom getrockneten gar nicht unterschied. Das im Wasserstoffstrom getrocknete Berberin zieht selbst in sehr gut verschlossenen Gefässen mit Begierde Wasser an und entsprach eine Verbrennung, die von einem solchen Berberin ausgeführt wurde, Werthen, die ein mit 3 Molekülen Wasser krystallisirtes Berberin verlangt.

0,1484 g gaben 0,0790 H^2O = 5,91% H.
und 0,3332 CO^2 = 61,24% C.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{17}NO^4 + 3H^2O$	
C. 61,69%	61,24%
H. 5,91%	5,91%.

Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure entwässerten Berberins, welches annähernd 4 Moleküle Wasser verloren hatte, lieferte entsprechend diesem Verlust Werthe, welche zwischen einem mit 2 Molekülen und einem mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser krystallisirten Berberin lagen.

0,1716 g gaben 0,0885 H^2O = 5,73% H.
und 0,4018 CO^2 = 63,86% C.

Berechnet für:	Berechnet für:
$C^{20}H^{17}NO^{4}+2^{1}/_{2}H^{2}O$;	$C^{20}H^{17}NO^{4}+2H^{2}O$.
C. 63,16 %	C. 64,69 %
H. 5,79 %	H. 5,66 %

Gefunden:
C. 63,86 %
H. 5,73 %

Aus den mit dem reinen Berberin ausgeführten Analysen möchte ich folgende Schlüsse ziehen. Das reine Berberin krystallisirt mit 6 Molekülen Wasser, giebt beim Trocknen zwischen Fliesspapier leicht ein halbes Molekül Wasser ab, welches beim Aufbewahren an der Luft wieder aufgenommen wird, und bleibt als solches beständig.

Sowohl beim vorsichtigen Trocknen bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur, wie durch Erhitzen im Wasserbade und Durchleiten eines getrockneten Wasserstoffstroms werden vier Moleküle Wasser abgegeben. Auch bei sehr langer Aufbewahrung über Schwefelsäure giebt das Berberin, allerdings sehr langsam, vier Moleküle Wasser ab.

Das seines Krystallwassers zum Theil beraubte Berberin ist sehr unbeständiger Natur und zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, so dass derartiges, theilweise entwässertes Berberin zur Ausführung von Elementaranalysen nur im geschlossenen Wägerohr wägbar ist.

Je nach der beim Trocknen angewandten Temperatur erhält man Berberin mit verschiedenem Wassergehalt. Bei 80—90° getrocknet hält das Berberin noch $2^{1}/_{2}$, bei 100° nur noch zwei Moleküle Wasser fest. Wenige Grade über 100° erhitzt, tritt schon eine Zersetzung desselben ein und gelingt es nur zuweilen bei dieser Temperatur ein wasserärmeres Berberin zu erhalten.

Im Anschluss hieran möchte ich noch einige Methoxylbestimmungen erwähnen, die ich mit aus Aceton-Berberin hergestelltem, chemisch reinem, jodwasserstoffsaurem Berberin ausgeführt habe.

Nach der von Zeisel angegebenen Methode gaben
I. 0,2108 g 0,2160 AgJ.
II. 0,3126 g 0,3134 AgJ.

Substanz.	Gef. AgJ.	Ber. AgJ.	Gef. Menge Methoxyl.	Ber. Menge Methoxyl.
I. 0,2108	0,2160	0,2139	13,51 %	13,39 %
II. 0,3126	0,3134	0,3173	13,22 %	13,39 %

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass das Berberin ebenso wie das Hydroberberin zwei Methoxylgruppen enthält.

Während ich nach Abschluss der Methoxylbestimmungen noch damit beschäftigt war, den Körper darzustellen, der nach dem Behandeln des Berberins mit Jodwasserstoffsäure zurückbleiben musste, wurde die Arbeit von W. H. Perkin jun.[1]) veröffentlicht, der über diesen Gegenstand ebenfalls gearbeitet hatte. Ich brach deshalb meine Versuche ab, da dieselben quantitativ sehr wenig lohnend ausfielen.

Die von W. H. Perkin erhaltenen Resultate über reines Berberin, von denen ich erst nach Abschluss meiner darauf bezüglichen Arbeiten Kenntniss erhielt, mögen noch kurze Erwähnung finden. Perkin will nach der Fleitmann'schen Methode ein reines Berberin der Formel $C^{20}H^{17}NO^{4} + 5^{1}/_{2}H^{2}O$ erhalten haben, während es Schilbach nicht gelungen war nach dieser Methode ein chlorfreies Berberin zu gewinnen. Leider findet sich in der betreffenden Abhandlung von Perkin keine Bemerkung darüber, ob das Präparat vollkommen chlorfrei gewesen ist. W. H. Perkin giebt auf Grund der ausgeführten Analysen an, dass das von ihm hergestellte Berberin mit $5^{1}/_{2}$ Mol. Wasser krystallisirte, 3 Moleküle beim Erhitzen auf 100° abgab und $2^{1}/_{2}$ Moleküle bei dieser Temperatur festhielt.

Einwirkung von Brom auf Berberinsulfat.

Versetzte ich eine wässrige, erkaltete Berberinsulfatlösung mit Bromwasser, so entstand zuerst ein gelber amor-

1) Journal of the Chemical Society, Febr. 1889.

pher Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz vermehrte, dabei eine dunklere Färbung annahm und schliesslich, nachdem Bromwasser im Ueberschuss hinzugefügt war, eine dunkel rothbraune Farbe besass. Nach 12stündigem Stehen wurde der Niederschlag abgelaugt, mit destillirtem Wasser nachgewaschen, die eine Hälfte auf einem Thonteller getrocknet, die andere Hälfte mit Alkohol angerieben und 12 Stunden stehen gelassen. Hierbei nahm der Niederschlag eine bedeutend hellere Färbung an, während die Mutterlauge sich rothbraun färbte. Nach Entfernung der Mutterlauge wurde der Niederschlag nochmals mit Alkohol angerieben, nach einigem Stehen auf einem Filter gesammelt und solange mit Alkohol ausgewaschen, bis derselbe nur noch schwach gelb gefärbt ablief.

Das nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier erhaltene lufttrockne Pulver besass eine hellbraune Farbe; der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt und gaben 0,2641 g 0,2668 g AgBr. = 42,98 % Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{17}NO^{4}Br^{2}HBr.$	
Br. 41,66 %	42,98 %

Das ursprünglich vorhandene Perbromid giebt demnach schon beim Behandeln mit kaltem Alkohol zwei Atome Brom ab und geht in bromwasserstoffsaures Berberindibromid über. Die Versuche, die mit den verschiedensten Lösungsmitteln behufs Umkrystallisirung dieses Präparates ausgeführt wurden, waren nicht von dem erwünschten Erfolge begleitet. Es wurden zwar stets Krystalle erhalten, doch kennzeichneten sich dieselben schon durch ihre Krystallform und ihre sonstigen Eigenschaften als bromwasserstoffsaures Berberin. Beim Erhitzen des lufttrocknen Präparates bei 100° bis zum constanten Gewicht erhielt ich von 2 Proben verschiedener Provenienz zwar denselben Gewichtsverlust, jedoch gaben die mit dem Restproduct ausgeführten Brombestimmungen so differirende Resultate, dass sich aus denselben keine Schlüsse ziehen liessen.

I. 0,5599 g verloren 0,1275 g = 22,77 %
II. 0,4502 g „ 0,1017 g = 22,58 %.

Bei den Brombestimmungen nach Carius aus Probe I gaben
0,2282 g 0,1493 AgBr. = 27,84 % Br.
0,2032 g 0,1340 AgBr. = 28,06 % Br.,

aus Probe II
0,3463 g 0,1687 AgBr. = 20,73 % Br.

Das bromwasserstoffsaure Berberindibromid verlangt bei einem Verlust von 2 Atomen Brom einen Verlust von 27,77 %, bei einem Verlust von Bromwasserstoff einen solchen von 14,06 %, während der gefundene Verlust in der Mitte zwischen beiden liegt.

Das Restproduct müsste, wenn $C^{20}H^{17}NO^{4}.HBr.$ zurückbliebe einen Gehalt von 19,47 % Brom, wenn $C^{20}H^{17}NO^{4}Br^{2}$ resultirte, einen Gehalt von 32,32 % Brom haben. Es muss deshalb bei dem Erhitzen eine tiefer greifende Veränderung eintreten, die durch die erhaltenen Resultate keine Erklärung findet. Um das Perbromid, welches merklich Brom abdunstete, in einen krystallinischen Zustand überzuführen, stellte ich Versuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln an. Alkohol war von vornherein ausgeschlossen, da derselbe das Perbromid schon in der Kälte zersetzt. In kaltem Chloroform war das Perbromid nur zum Theil löslich, schied sich jedoch aus dieser Lösung nicht krystallinisch aus. In Aether war dasselbe unlöslich. Eine in Chloroform bewirkte Lösung gab weder auf Zusatz noch durch Schichtung mit Aether eine krystallinische Abscheidung, sondern nur amorphe Niederschläge. In Aceton war das Perbromid zum grössten Theil mit dunkelrothbrauner Farbe löslich. Während jedoch die Lösung in Chloroform in der Farbe ziemlich beständig blieb, war die rothbraune Farbe der Lösung in Aceton nach 12 Stunden vollkommen verschwunden, die Farbe war in hellbraun übergegangen und es hatten sich reichliche Mengen eines krystallisirten Körpers, der Form und des Aussehens der Krystalle nach von bromwasserstoffsaurem Berberin abge-

schieden. Letzterer Process vollzog sich noch schneller beim Erwärmen der Lösung, wo die Farbe sofort in eine hellbraune überging. Uebergoss ich das Perbromid mit Aceton und fügte etwas Chloroform hinzu, so gelang es mir, aus der filtrirtenLösung Krystalle von dunkelrother Farbe zu erhalten, die im auffallenden Lichte einen grünen Glanz zeigten. Leider war die Ausbeute eine so geringe, dass auf die Analyse verzichtet werden musste.

Ich sah mich deshalb veranlasst, das Perbromid im amorphen Zustande der Analyse zu unterwerfen. Zu diesem Zweck liess ich das fein zerriebene Perbromid im Exsiccator so lange über Aetzkalk liegen, bis der Bromgeruch vollkommen verschwunden war. Die Farbe des Perbromids war dabei aus einer dunkelrothbraunen in eine rothbraune übergegangen.

Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt und gaben

0,2515 g 0,3146 AgBr. = 53,22 % Br.

Berechnet für:	Berechnet für:
$C^{20}H^{17}NO^{4}.Br^{4}.HBr$	$C^{20}H^{17}NO^{4}.Br^{4}.HBr+H^{2}O$
Br. 54,35 %	Br. 53,05 %

Gefunden:
53,22 %

Aus den angeführten Versuchen und Analysen ergiebt sich Folgendes. Beim Behandeln einer wässrigen Berberinsulfatlösung mit Brom im Ueberschuss entsteht zuerst ein bromwasserstoffsaures Berberintetrabromid, welches beim Behandeln mit kaltem Alkohol zwei Atome Brom abspaltet und in bromwasserstoffsaures Berberindibromid übergeht. Das bromwasserstoffsaure Berberindibromid giebt beim Erwärmen mit Alkohol die beiden anderen Bromatome ab und geht in bromwasserstoffsaures Berberin über. Es geht ferner aus dem Verhalten gegen Alkohol hervor, dass die 4 Bromatome nur addirend angetreten sind, vielleicht in der gleichen Weise und an demselben Ort, wo die Wasserstoffatome bei der Ueberführung des Berberins durch nascirenden Wasserstoff in Hydroberberin eintreten. Auch scheinen 2 Bromatome bedeutend lockerer gebunden zu sein als die beiden anderen.

Bromoform-Berberin.

E. Schmidt[1]) war es zuerst gelungen nachzuweisen, dass das Berberin im frisch gefällten Zustande im Stande ist, mit Chloroform eine gut krystallisirende Verbindung zu liefern, welche er als Chloroform-Berberin $C^{20}H^{17}NO^{4}.CHCl^{3}$ bezeichnete. H. Schreiber[2]), der sich später mit diesem Gegenstand beschäftigt hat, hat ausser dem Chloroform-Berberin auch noch ein Dichloroform-Berberin von der Zusammensetzung $C^{20}H^{17}NO^{4}CHCl^{3}+CHCl^{3}$ erhalten.

Auf Veranlassung des Herrn Professor E. Schmidt stellte ich nun Versuche an, ob das Berberin unter den gleichen Bedingungen im Stande ist mit Bromoform eine dem Chloroform-Berberin analoge Verbindung zu liefern.

Zu diesem Zwecke wurde Berberinsulfat durch Schütteln mit Wasser möglichst fein suspendirt und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, wobei das Ganze eine dunklere Farbe und eine breiartige Consistenz annahm. Fügte ich nun Bromoform hinzu, schüttelte einige Zeit kräftig durch und erwärmte das Ganze auf dem Wasserbade, so setzte sich das Bromoform als dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit zu Boden; die frisch gefällte Base war augenscheinlich von dem Bromoform aufgenommen worden, da die Flüssigkeit vollkommen dünnflüssig geworden war und fast ihre ursprüngliche Farbe wieder angenommen hatte. Nach Entfernen der oberen Flüssigkeit und Abspülen des Rückstandes mit Wasser brachte ich das Bromoform-Berberin in eine Porzellanschale und dampfte dasselbe bei möglichst niedriger Temperatur auf dem Wasserbade bis zu einer breiartigen Masse ein. Den erhaltenen Rückstand behandelte ich in der Kälte mit 96 % Alkohol, trennte das Ungelöste von dem Gelösten durch Absaugen und spülte mit wenig Alkohol nach. Den hierbei verbliebenen Rückstand versuchte ich nun analog der Darstellung des Chloroform-Berberins in Bromoform zu lösen. Während nun das Chloroform ein sehr gutes Lösungsmittel für das Chloroform-Berberin ist, verhielt sich das Bromoform in diesem

1) Archiv der Pharm. 1887, Febr. 2.

2) Inaugural-Dissertation, Marburg 1888.

analogen Falle ganz abweichend. Mit dem aus 4 g Berberinsulfat erhaltenen Reaktionsproduct konnte ich mit cc. 25 g Bromoform keine vollkommene Lösung, auch nicht beim Erwärmen, erzielen. Ich trennte desshalb das Gelöste von dem Ungelösten durch Absaugen, überschichtete die Lösung mit Alkohol und überliess das Ganze einige Zeit sich selbst.

Eine Abscheidung von einem krystallisirten Körper konnte jedoch hierbei auch nach mehrtägigem Stehen nicht beobachtet werden. Ich versuchte nun, das Reaktionsprodukt mit andern Lösungsmitteln in Lösung zu bringen.

Aceton löste dasselbe in der Kälte fast vollständig auf. Jedoch wirkte das Aceton zersetzend darauf ein, denn die aus der Lösung herauskrystallisirenden, gelben, nadelförmigen Krystalle charakterisirten sich schon durch ihr Aeusseres und ihre Eigenschaften als bromwasserstoffsaures Berberin.

Essigäther, Benzol und andere Lösungsmittel lösten das Reaktionsprodukt in der Kälte zum Theil auf; aus allen diesen Lösungen krystallisirte jedoch nur bromwasserstoffsaures Berberin heraus.

Charakteristisch war das Verhalten des Chloroforms gegen das Reaktionsprodukt. Behandelte ich dasselbe in der Kälte mit Chloroform, so löste sich dasselbe sehr leicht und fast vollständig darin auf. Nach dem Filtriren der erhaltenen Lösung und Schichten derselben mit Alkohol bildeten sich nach einiger Zeit gut ausgebildete Krystalle, welche nach dem Entfernen der Mutterlauge und Abspülen mit Alkohol eine gelblich-braune Farbe besassen.

Der Schmelzpunkt lag bei $178^0/179^0$.

Liess der Schmelzpunkt schon darauf schliessen, dass in den vorliegenden Krystallen kein Bromoform-Berberin, sondern Chloroform-Berberin vorlag, so ergab die nach Carius ausgeführte Halogenbestimmung Werthe, die mit den für Chloroform-Berberin verlangten Werthen sehr gut übereinstimmten.

0,2706 g gaben 0,2551 AgCl = 23,32 % Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{17}NO^{4} . CHCl^{3}$	
Cl 23,43 %	23,32 %.

Die Halogenbestimmung konnte jedoch nicht allein massgebend für die Annahme von Chloroform-Berberin sein; denn nahm ich das erhaltene Halogensilber als Bromsilber an, so ergaben sich Werthe, die für ein Bromoform-Berberin auch annähernd stimmten.

0,2706 g gaben 0,2551 AgBr = 40,115 % Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{17}NO^{4} . CHBr^{3}$	
Br 40,81 %	40,12 %.

Um nun zu entscheiden, ob in den vorliegenden Krystallen Chlor oder Brom enthalten war, verpuffte ich ungefähr 0,1 g in einem Silbertiegel mit Salpeter. Die wässrige Lösung der Schmelze versetzte ich nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit salpetersaurer Silberlösung, wodurch eine rein weisse Fällung hervorgerufen wurde, die sofort auf Zusatz von Ammoniak verschwand. Hierdurch war erwiesen, dass in den erhaltenen Krystallen kein Bromoform-Berberin, sondern nur Chloroform-Berberin vorlag.

Aus den Versuchen geht hervor, dass das Bromoform höchst wahrscheinlich im Stande ist, mit Berberin eine sehr lockere Verbindung von Bromoform-Berberin zu bilden. Jedoch wirken die in den Bereich der Untersuchung gezogenen Lösungsmittel schon in der Kälte zersetzend auf dasselbe ein unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Berberin. Chloroform spaltet das Bromoform glatt ab und bildet Chloroform-Berberin.

Im Anschluss hieran mögen einige geometrische Eigenschaften des Chloroform-Berberins Erwähnung finden, über welche E. Hoefinghoff[1]) genaue Untersuchungen angestellt hat, denen wir Folgendes entnehmen.

Die bis zu 6 mm hohen und 3 mm dicken Krystalle des Chloroform-Berberins gehören dem triklinen

---

1) Zeitschrift für Naturw. Bd. LXII. 4. F. VIII. Bd. p. 44 u. f.

System an und zeigen im einfachsten Falle die Flächen $b = \infty P \breve{\infty}$ 010 . $t = \infty P'$ 110 . $a = \infty P \bar{\infty}$ 100. $m = P$, $\bar{1}\bar{1}1$ und $p = {,}P{,}\bar{\infty}$ $\bar{1}01$ und gleichen dann den Gypskrystallen von der Combination —P, ∞P, $\infty P \breve{\infty}$; häufig sind sie flächenreicher. Sie sind im allgemeinen dicktafelig nach b, im übrigen theilweise nach der Zone m : p theilweise nach der Zone a : t gestreckt.

Aus den gemessenen und von Hoefinghoff ausführlich mitgetheilten Winkeln $a : b = 70^0\ 10'$, $t : b = 124^0\ 7'$, $c : b = 90^0\ 28'$, $c : m = 133^0\ 13'$, $c : a = 95^0\ 37'$ ergiebt sich das Axenverhältniss

$$\breve{a} : b : \acute{c} = 0{,}98126 : 1 : 0{,}78979$$

ferner die schiefen Axen- und Hauptschnittswinkel, gemessen im Octanten vorn rechts oben

$\alpha = 92^0\ 31'\ 52''$	$A = 90^0\ 28'$
$\beta = 96^0\ \ 8'\ 32''$	$B = 95^0\ 37'$
$\gamma = 70^0\ \ 1'\ \ 2''$	$C = 70^0\ 10'$

Deutliche Spaltbarkeit nach dem Makropinakoid a = 100 ist zu beobachten.

Einwirkung von Schwefelammonium auf reines Berberin und auf Berberinsulfat.

Auf Veranlassung des Herrn Professor E. Schmidt zog ich die Einwirkung des Schwefelammoniums auf die reine Base und auf Berberinsulfat auch in den Kreis meiner Untersuchungen. Fügt man gelbes Schwefelammonium zu der Lösung der reinen Base oder des Sulfats, so entstehen ganz verschiedenartig aussehende Niederschläge. Man hat es ganz in der Hand, je nach der Concentration und der Temperatur der Lösung der Base amorphe oder krystallisirte Niederschläge hervorzubringen, die in der Farbe von hellbraun bis dunkelbraun, fast bis schwarz schwanken können.

Will man die schon von E. Schmidt[1]) beschriebenen und analysirten, sammetbraunen, nadelförmigen Krystalle

1) Mittheil. aus dem Pharm. Chem. Inst. Marburg II.

erhalten, so gelangt man am besten auf folgende Weise zu dem gewünschten Ziel.

2 g Berberinsulfat werden mit 100 g Wasser und der gleichen Menge Alkohol auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Die filtrirte Lösung wird zum Kochen erhitzt, 150 g gelbes Schwefelammonium hinzugefügt und durchgeschüttelt.

Zuerst bleibt das Ganze vollkommen klar, doch schon nach sehr kurzer Zeit fangen an sich gut ausgebildete, rothbraune Nadeln auszuscheiden, die sich bis zum Erkalten der Flüssigkeit vermehren. Am vortheilhaftesten ist es, die erhaltenen Krystalle nach dem Erkalten der Flüssigkeit sofort abzufiltriren, zuerst mit Alkohol, dann mit Aether nachzuwaschen, bis derselbe farblos abläuft, und dieselben nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier sofort der Analyse zu unterwerfen.

Zu gut ausgebildeten Krystallen kann man auch in der Weise gelangen, dass man die wässrig-alkoholische Berberinlösung mit gelbem Schwefelammonium versetzt, das Ganze bis zur Lösung des entstandenen Niederschlages erwärmt und dann der Krystallisation überlässt. E. Schmidt[1]), der zuerst das Berberin-Polysulfid aus Berberinsulfat darstellte, nahm das Vorhandensein eines Berberin-Hexasulfids an. O. Sasse, der die betreffenden Analysen ausführte, fand hierbei Werthe, die sehr gut mit denen übereinstimmten, welche die Verbindung $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^6$ verlangt. O. Sasse ermittelte:

1) 27,75 %, 2) 27,54 %, 3) 27,73 % $As^2S^3 + S$, 21,66 % S aus dem $As^2S^3 + S$ der Analyse 3, und 22,10 % S bei directer Bestimmung nach Carius, während die Theorie für $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^6$

28,01 % $As^2S^3 + S$
und 22,22 % S verlangt.

H. Schreiber[2]), der speciell die reine Base in den Kreis seiner Untersuchungen zog, erhielt bei einem aus Berberinsulfat dargestellten Polysulfid Zahlen, die mit denen eines

1) Mittheil. aus dem Pharm. Chem. Inst. Marburg II.
2) Inaugural-Dissertation, Marburg, 1888.

Hexasulfids vorzüglich übereinstimmten. Aus dem aus der reinen Base dargestellten Polysulfid gelangte er dagegen zu Zahlen, die für die Annahme eines Berberintetrasulfids sprachen.

Meine Untersuchungen über diesen Gegenstand kann ich nicht als abgeschlossen betrachten, da ich hierbei Resultate erhielt, die mit denen der früheren Forscher nicht im Einklang stehen. Besonders auffallend ist es, dass die S-Menge, die ich aus dem $As^2S^3 + S$ erhielt, stets höher war als die von der Theorie verlangte.

Die Bestimmungen des $As^2S^3 + S$ führte ich nach dem A. W. Hofmann'schen[1]) Verfahren aus. Ich wog das Polysulfid direct in die As^2O^3 enthaltende Salzsäure, liess erst kalt einwirken, kochte dann bis zur vollkommenen Zersetzung des Polysulfids — die letzten Proben erwärmte ich nur auf dem Wasserbade —, sammelte das ausgeschiedene $As^2S^3 + S$ auf einem genau gewogenen Filter und wusch dasselbe so lange mit heissem, destillirten Wasser nach, bis das Ablaufende vollkommen farblos war und mit salpetersaurer Silberlösung nicht die geringste Opalisirung gab.

Die nach diesem Verfahren ausgeführten Analysen lasse ich nun folgen.

I) Polysulfid aus Berb. pur. Merck. (schwarz)
0,7070 g gab 0,1541 $As^2S^3 + S$ = 21,79 %,
nach der Oxydation 0,9718 $BaSO^4$ =
0,13346 S = 18,87 %.

II) Polysulfid aus Berb. pur. Merck. (rothbraun)
0,5896 g gab 0,1157 $As^2S^3 + S$ = 19,62 %,
nach der Oxydation 0,7838 $BaSO^4$ =
0,10764 S = 18,25 %.

III a) Polysulfid aus Berb. pur. Merck. (rothbraun)
0,5104 g gab 0,1012 $As^2S^3 + S$ = 19,82 %,
nach der Oxydation 0,7107 $BaSO^4$ =
0,0976 S = 19,12 %.

III b) Dieselbe Probe wie III a.
0,5316 g gab 0,1055 $As^2S^3 + S$ = 19,84 %,
nach der Oxydation 0,7162 $BaSO^4$ =
0,09834 S = 18,49 %.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. X. 1090.

IV) Polysulfid aus Berb. pur. ipse paratum.

Aus dem feuchten As^2S^3 sofort den S-Gehalt bestimmt.

a) 0,2470 g gaben 0,3527 $BaSO^4$ = 0,048439 S = 19,61 %.

b) 0,3784 g gaben 0,5497 $BaSO^4$ = 0,075493 S = 19,95 %.

c) 0,5289 g gaben 0,7839 $BaSO^4$ = 0,10766 S = 20,35 %.

V) Polysulfid aus Berb. pur. ipse parat. (rothbraun).

As^2S^3 + S zwei Stunden bei 80—85° getrocknet und zwar Probe a) in einem liegenden Wägerohr, dessen zugeschmolzenes Ende höher lag als das offene, Probe b) in einem aufrecht stehenden offenen Wägerohr.

a) 0,4017 g gaben 0,090 As^2S^3 + S = 22,40 %

b) 0,4311 g gaben 0,0984 As^2S^3 + S = 22,81 %.

Die beiden Proben, die den vollkommen gleichen Bedingungen ausgesetzt waren, zeigten also ganz übereinstimmende Resultate. Erhitzte ich die beiden Proben weitere zwei Stunden bei 100°, so wurde der Verlust bei Probe b bedeutend grösser, trotzdem beide Wägeröhrchen vollständig den gleichen Bedingungen unterlagen.

a) enthielt nur noch 0,0885 As^2S^3 + S = 22,03 %

b) „ „ „ 0,0936 As^2S^3 + S = 21,71 %.

Bei einer genauen Betrachtung des liegenden Wägeröhrchens konnte an dem zugeschmolzenen Ende ein deutliches Sublimat bemerkt werden, woraus sich die Differenz sehr leicht erklären liess, da dieses Sublimat aus dem aufrecht stehenden Wägeröhr leicht heraussublimiren konnte. In der Litteratur konnte ich nirgends etwas darüber finden, ob sich aus einem Gemenge von Schwefel und Schwefelarsen schon etwas bei 100° verflüchtigt und lasse ich es dahingestellt, aus was dieses Sublimat bestand.

a) gab nach der Oxydation 0,5049 $BaSO^4$ = 0,07428 S = 18,49 %.

b) gab 0,5641 $BaSO^4$ = 0,07747 S = 17,97 %.

VI) Polysulfid aus Berberinsulfat (rothbraun)

a) 1,0786 g gab 0,2546 $As^2S^3 + S$ = 23,61 %,
nach zweistündigem Trocknen bei 90—95°
0,2526 $As^2S^3 + S$ = 23,41 %,
und nach der Oxydation:
1,4812 $BaSO^4$ = 0,203426 S = 18,86 %.

b) 0,6510 g gab 0,1505 $As^2S^3 + S$ = 23,12 %,
nach 2stündigem Trocknen bei 90—95°
0,1458 $As^2S^3 + S$ = 22,39 %,
und nach der Oxydation:
0,8456 $BaSO^4$ = 0,116133 S = 17,84 %.

Diese Bestimmung wurde genau wie bei V) ausgeführt; auch hier wurde das Auftreten eines Sublimates und zwar schon bei einer Temperatur von 90—95° beobachtet und erklärt sich daraus die sich vergrössernde Differenz der Resultate der beiden Proben a und b wie bei Probe V.

VII) Polysulfid aus Berberinsulfat (rothbraun).

Die Bestimmung des Schwefelgehalts führte ich hier in der Weise aus, dass ich das Polysulfid direct mit Salpetersäure übergoss unter Zusatz von Brom. Nach 24stündigem Einwirken in der Kälte erwärmte ich das Ganze so lange, bis sämmtlicher Schwefel in Lösung gegangen war, dampfte auf ein kleines Volumen ein und fällte aus der verdünnten, kochend heissen Lösung die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt.

Bemerken will ich hierbei, dass der Schwefel sich nur sehr schwer oxydiren liess.

0,4738 gaben 0,6972 $BaSO^4$ = 0,095752 S = 20,21 %.
0,6601 gaben 0,9958 $BaSO^4$ = 0,136762 S = 20,71 %.

Die Versuche I, V, VI würden, wenn die gefundene Menge $As^2S^3 + S$ in Betracht gezogen wird, für die Annahme eines Berberintetrasulfids sprechen.

Berechnet für:		Gefunden:		
$(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^4$		I.	V.	VI.
$As^2S^3 + S$	22,27 %	21,79 %	21,71 %	22,39 %.

Jedoch stehen damit nicht die nach der Oxydation gefundenen Mengen S im Einklang. Den Grund dafür, dass die S-Mengen stets zu hoch ausfielen, vermag ich vorläufig nicht anzugeben.

Ziehe ich aus den gefundenen S-Mengen das Mittel, so ergiebt sich 19,13 % S. Dieses Resultat würde den Werthen entsprechen, die ein Berberinpentasulfid verlangt.

Berechnet für:	Gefunden im Mittel
$(C^{20}H^{17}NO^{4})^{2}H^{2}S^{5}$	aus 13 Best.
S 19,23 %	19,13 %.

Es geben also die ausgeführten Analysen vorläufig keinen Anhalt, wie das erhaltene Polysulfid zusammengesetzt ist. Weitere Untersuchungen, die über diesen Gegenstand noch ausgeführt werden sollen, werden wohl entscheiden, ob die Methode von A. W. Hofmann hier bei dem Berberinpolysulfid mit Erfolg ausgeführt werden kann. Die nach Analyse 7 ausgeführten Bestimmungen kommen einem Berberinpentasulfid nahe, so dass man sich, wenn man das Mittel der übrigen S-Bestimmungen in Betracht zieht, für die Annahme eines Berberinpentasulfids entscheiden könnte.

Ueber Hydroberberin.

H. Schreiber[1]) hat in seiner Arbeit über das Hydroberberin versucht, aus dem Hydroberberinaethyljodid durch Umsetzen mit Silberoxyd die entsprechende Aethylammoniumbase darzustellen. Er erhielt hierbei nur ein saures Carbonat der betreffenden Base, welchem er auf Grund der ausgeführten Elementaranalysen die Formel $C^{20}H^{21}NO^{4}$. $C^{2}H^{5}H^{2}CO^{3} + 5H^{2}O$ zuertheilte. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom gab diese Verbindung den Gesammtgehalt an Kohlensäureanhydrid und Wasser ab und hinterliess einen Körper, der sich von dem Ausgangsmaterial sehr wesentlich unterschied, indem derselbe weder hygroskopische Eigenschaften besass, noch Kohlensäure aus der Atmosphäre

1) Inaugur. Dissertation, Marburg 1888.

anzog. Auf Grund letzterer Beobachtung nahm ich die Bearbeitung der Ammoniumbasen auf Veranlassung des Herrn Professor E. Schmidt noch einmal auf, um, wenn möglich, die Ammoniumbasen selbst rein darzustellen und die Eigenschaften der Körper näher zu untersuchen, die durch Erhitzen im Wasserstoffstrom bei 100° aus den betreffenden Ammoniumbasen gebildet werden.

Zur Vervollständigung unserer Kenntnisse dieser Ammoniumbasen stellte ich auch noch einige Salze derselben dar, umsomehr als die Angaben, welche hierüber von Court und Schreiber vorliegen, nicht übereinstimmen.

Reines Hydroberberin.

Das Hydroberberin wurde nach dem von Hlasiwetz und von Gilm[1]) angegebenen Verfahren dargestellt, und zwar in der Weise, dass je 8 g Berberinsulfat in 200 cc Wasser suspendirt wurden und das Gemisch nach Zusatz von 20 cc Eisessig und 15 cc conc. Schwefelsäure so lange der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt wurde, bis die ganze Flüssigkeit eine weingelbe Färbung angenommen hatte. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden dann mit starkem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, das ausgeschiedene Roh-Hydroberberin nach 24 Stunden auf einem Filter gesammelt, mit verdünntem Ammoniak nachgewaschen und bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur getrocknet. Nach dem Trocknen und Zerreiben bildete das Roh-Hydroberberin ein graubraunes Pulver, welches zur weiteren Reinigung in kaltem Chloroform gelöst wurde. Nach Filtration der erhaltenen Lösung überschichtete ich dieselbe mit Alkohol, wodurch sich das Hydroberberin in gut ausgebildeten Krystallen ausschied, die jedoch noch eine gelbbraune Farbe besassen und im auffallenden Lichte eine grünliche Fluorescenz zeigten. Diese Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und hierdurch in fast farblosen Krystallen erhalten.

---

1) Annal. d. Chem. Suppl. 2, 191.

Die Elementaranalyse der erhaltenen Krystalle ergab die erwartete Zusammensetzung und bestätigte die Reinheit des Präparates.

0,1917 g gaben 0,1057 H^2O und 0,4955 CO^2.

Berechnet für:		Gefunden:
$C^{20}H^{21}NO^4$		
C	70,79%	70,49%
H	6,19%	6,13%

Während aus alkoholischen Lösungen das Hydroberberin in Nadeln auskrystallisirt, kann man durch Auflösen desselben in Chloroform und Schichten dieser Lösung mit Alkohol, wie schon oben erwähnt, grosse, gut ausgebildete Krystalle erhalten.

Ueber die geometrischen Eigenschaften des Hydroberberins hat E. Hoefinghoff[1]) genaue Untersuchungen angestellt, denen wir Folgendes entnehmen:

Die meist verzerrten Krystalle haben einen Durchmesser von 3—5 mm und sehen bei oberflächlicher Betrachtung wie reguläre Octaeder mit sehr untergeordnet auftretendem Würfel aus. Durch optische Untersuchungen wurde das System als monoklin festgestellt. Die beobachteten Flächen sind $c = oP001$, $a = \infty P\overline{\infty}\ 100$, $p = -P111$, $o = +P\bar{1}11$. Aus den gemessenen Winkeln

$$o : o = 109^0\ 22'$$
$$p : p = 110^0\ 15'$$
$$o : c = 120^0\ 35'$$

ergiebt sich das Axenverhältniss

$$\grave{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0,9062 : 1 : 1,113$$
$$\beta = 89^0\ 2'\ 30''.$$

Nach c ist eine deutliche Spaltbarkeit der Krystalle vorhanden.

---

1) Zeitschr. f. Naturw. Bd. LXII. 4. F. VIII. Bd. p. 50.

Die Annahme, dass das Hydroberberin ebenso wie das Berberin zwei Methoxylgruppen enthält, wurde durch einige nach der Zeisel'schen Methode ausgeführte Bestimmungen bestätigt.

1) 0,2343 g gaben 0,3264 AgJ
2) 0,2434 g gaben 0,3432 AgJ.

Subst.	Berechn. Menge AgJ	Gef. Menge AgJ	Berechn. Menge Methoxyl	Gef. Menge Methoxyl
0,2343	0,3248	0,3264	18,29 %	18,37 %
0,2434	0,3374	0,3432	18,29 %	18,60 %.

Aus den Rückständen der beiden Methoxylbestimmungen versuchte ich den Körper zu isoliren, der aus dem Hydroberberin nach Entfernung der beiden Methoxylgruppen resultiren musste. Es gelang mir in der That, aus dem Rückstande weisse, büschelförmig gruppirte Nadeln des schwefelsauren Salzes zu erhalten, die aus wässrig-alkoholischer Lösung am besten krysallisirten. Anscheinend handelte es sich hierbei um denselben Körper, den ich auch aus den Rückständen der Methoxylbestimmungen des Berberins erhalten hatte. Die Ausführung des Vorversuchs in grösserem Massstabe gab ich jedoch aus dem schon oben beim Berberin angegebenen Grunde auf.

Einwirkung von Jodmethyl auf Hydroberberin.

Behufs Darstellung der Methylammoniumbase des Hydroberberins stellte ich mir zuerst Hydroberberinmethyljodid dar, indem ich fein gepulvertes Hydroberberin mit einem Ueberschuss von Jodmethyl in einer Druckflasche mehrere Stunden lang der Temperatur des Wasserbades aussetzte. Das Reaktionsprodukt bildete eine gelblichweisse Masse, welche nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

In dieser Weise dargestellt bildete das Hydroberberinmethyljodid gelblich weisse Krystalle, die in kochendem Wasser löslich waren, sich auch leicht in verdünntem, schwerer in reinem Alkohol lösten. Der Geschmack dieser Lösung war ein unangenehm bitterer.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 228—235°, bei 240° trat noch keine Verkohlung ein. Das Salz erwies sich als wasserhaltig, und zwar verloren 0,9169 g bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0313 g = 3,41 %. Der Jodgehalt wurde nach Carius bestimmt und gaben 0,2932 g 0,1388 g AgJ = 25,58 % J.

Die erhaltenen Resultate bestätigten demnach die erwartete Zusammensetzung und die Angaben von Schreiber, welcher auf Grund seiner Untersuchungen die Formel $C^{20}H^{21}NO^{4}CH^{3}J + H^{2}O$ angenommen hatte.

Berechnet für: $C^{20}H^{21}NO^{4} . CH^{3}J + H^{2}O$		Gefunden:
$H^{2}O$	3,60 %	3,41 %
J	25,45 %	25,58 %.

Hydroberberin-Methylchlorid.

$C^{20}H^{21}NO^{4} . CH^{3}Cl + 3H^{2}O.$

Dieses Salz stellte ich aus dem Hydroberberin-Methyljodid dar, indem ich dasselbe in Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade löste, einen Ueberschuss von Chlorsilber hinzufügte und nach ¼ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade die Lösung von dem Chlor- und Jodsilber abfiltrirte. Nach Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure dampfte ich das Filtrat auf ein kleines Volumen ein und reinigte die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisation. Die Lösung dieses Salzes zeigte ebenfalls, wie die des Jodids, einen unangenehm bitteren Geschmack.

Das Salz enthielt Krystallwasser und gab es, bei 100° bis 105° getrocknet, vollkommen ab. In dieser Weise behandelt, verloren

0,8940 g 0,1063 g = 11,89 %.

Berechnet für: $C^{20}H^{21}NO^{4} . CH^{3}Cl + 3H^{2}O$	Gefunden:
12,17 %	11,89 %.

Der Chlorgehalt wurde direct bestimmt und zwar gaben

von dem bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salz

0,4662 g 0,1670 AgCl = 8,86 % Cl
0,3203 g 0,1165 AgCl = 8,99 % Cl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C^{20}H^{21}NO^{4} . CH^{3}Cl$	I.	II.
Cl 9,10 %	8,86	8,99.

Das erhaltene Salz unterschied sich demnach von dem Salz, das Schreiber durch Auflösen der kohlensauren Ammoniumbase in Salzsäure erhalten hat, nur durch den Krystallwassergehalt. H. Schreiber fand einen Verlust von 8,79 %, der einem mit 2 Mol. Wasser krystallisirenden Hydroberberin-Methylchlorid entsprach.

Hydroberberin-Methylnitrat.

$C^{20}H^{21}NO^{4} . CH^{3} . HNO^{3} + H^{2}O.$

Bei den quantitativen Bestimmungen des Chlorgehalts des Hydroberberin-Methylchlorids machte ich die Beobachtung, dass sich das bei der Umsetzung bildende Hydroberberin-Methylnitrat leicht in Krystallen erhalten lässt, da sich dasselbe stets in Krystallen über dem ausgefallenen Chlorsilber ausschied. Zur Gewinnung dieses Salzes löste ich Hydroberberin-Methylchlorid in Wasser auf, gab Silbernitratlösung in geringem Ueberschuss hinzu, säuerte mit wenig Salpetersäure an, und filtrirte, nachdem ich das Chlorsilber durch Erwärmen abgeschieden hatte, die Lösung von dem ausgeschiedenen Chlorsilber ab. Die erhaltenen Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und bildeten Nadeln von gelblich-weisser Farbe, deren Schmelz- und Zersetzungspunkt bei 251°—252° lag. Das Salz enthielt Krystallwasser und gab es bei 100° vollkommen ab.

0,4635 g verloren 0,0195 = 4,20 % $H^{2}O$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{21}NO^{4} . CH^{3} . HNO^{3} + H^{2}O$	
4,14 %	4,20 %.

Von dem bei 100° getrockneten Salze gaben bei der Elementaranalyse:

I) 0,1995 g 0,1095 H^2O und 0,4436 CO^2
II) 0,1876 g 0,1010 H^2O und 0,4174 CO^2.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C^{20}H^{21}NO^4 . CH^3 . HNO^3$		I.	II.
C	60,43 %	60,64 %	60,68 %
H	5,99 %	6,09 %	5,98 %.

Hydroberberin-Methyl-Goldchlorid.

$C^{20}H^{21}NO^4 . CH^3Cl . AuCl^3$.

Zur Darstellung dieses Golddoppelsalzes löste ich Hydroberberin-Methylchlorid in schwach salzsäurehaltigem Wasser und versetzte die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Goldchlorid, wodurch sofort die Abscheidung eines gelbrothen Niederschlages eintrat. Derselbe wurde nach einiger Zeit abgesaugt und mit destillirtem Wasser nachgewaschen. In salzsäurehaltigem Wasser löste sich das Golddoppelsalz beim Erwärmen nur sehr schwer auf, ohne sich jedoch aus dieser Lösung beim Erkalten in krystallinischer Form abzuscheiden. Dagegen gelang es, das Salz aus verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol umzukrystallisiren und in kleinen röthlich-gelben Krystallen zu erhalten, deren Schmelzpunkt bei 198—199° lag.

Das Salz erwies sich als vollkommen wasserfrei, da dasselbe, mehrere Stunden lang bei 100° getrocknet, keinen Gewichtsverlust zeigte. Bei der Bestimmung des Goldgehalts gaben 0,3280 g 0,0935 Au = 28,50 %.

Berechnet für:		Gefunden:
$C^{20}H^{21}NO^4 . CH^3Cl . AuCl^3$		
Au	28,44 %	28,50 %.

Einwirkung von Kalilauge auf Hydroberberin-Methyljodid.

Der Versuch, durch Einwirkung von wässriger Kalilauge die freie Base bezüglich ein Methyl-Hydroberberin

zu gewinnen, war nicht von Erfolg begleitet. Ich führte den Versuch in der Weise aus, dass ich die heisse wässrige Lösung des Hydroberberin-Methyljodids mit der berechneten Menge Normal-Kalilauge versetzte und noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmte. Da durch den Zusatz von Kalilauge nicht die geringste Veränderung eintrat, so überliess ich das Ganze der Krystallisation.

Das erhaltene Produkt war in verdünntem Alkohol leicht löslich und konnte durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel leicht gereinigt werden. Bei der Untersuchung des erhaltenen Produkts stellte es sich heraus, dass die Kalilauge ohne Einwirkung geblieben und das Hydroberberin-Methyljodid nur krystallwasserfrei auskrystallisirt war.

Der Schmelzpunkt lag etwas niedriger als bei dem im Vorstehenden beschriebenen Hydroberberin - Methyljodid, nämlich bei 219—225°. Bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verloren 0,8460 g 0,0028 g = 0,33%.

Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,6379 g nach Carius 0,3088 g AgJ = 26,16% J.

Berechnet für: $C^{20}H^{21}NO^4 . CH^3J$	Gefunden:
26,40%	26,16%.

Einwirkung von Silberoxyd auf Hydroberberin-Methyljodid.

Behufs Darstellung der Methylammoniumbase löste ich Hydroberberin-Methyljodid in 50% Alkohol unter Erwärmen auf, setzte zu der Lösung einen Ueberschuss von frisch gefälltem Silberoxyd und filtrirte nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade die Lösung von dem ausgeschiedenen Jodsilber und dem überschüssigen Silberoxyd ab. Die klare Flüssigkeit dampfte ich bei möglichst niederer Temperatur auf ein kleines Volumen ein und liess dieselbe mehrere Tage im Exsiccator über Chlorcalcium stehen. Es blieb schliesslich eine bräunlich-gelbe, breiartige Masse zurück, die sich in verschiedenen Lösungsmitteln,

wie Methylalkohol, Aethylalkohol. Essigaether, Chloroform, Petroleumaether, Aceton und Anderen mehr sehr leicht auflöste. Beim Verdunsten dieser Lösungen resultirten stets gut ausgebildete, farblose Krystalle, die sich jedoch alle als stark kohlensäurehaltig erwiesen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigte eine alkoholisch-aetherische Lösung, welche ich auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen hatte. Es resultirten nämlich auch hier gut ausgebildete Krystalle neben einer braunen, nicht krystallisirten Masse; das Ganze besass einen widerwärtigen, an Wanzen erinnernden Geruch, der besonders stark beim gelinden Erwärmen hervortrat. Aus den oben erwähnten Lösungsmitteln konnte demnach durch Verdunstenlassen der erhaltenen Lösungen die reine Base nicht erhalten werden. Nach vielen Versuchen gelangte ich jedoch auf folgende Weise zu dem gewünschten Ziel. Wie schon oben erwähnt, ist die Methylammoniumbase in Aceton leicht löslich. Lässt man nun eine durch Erwärmen auf dem Wasserbade erhaltene, concentrirte Lösung der Base in Aceton kurze Zeit stehen, so bilden sich beim Erkalten auf der Oberfläche kleine, krystallinische Abscheidungen. Schichtet man dann Aceton über diese erkaltete, concentrirte Lösung, so beginnt sofort die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages. Findet keine Vermehrung der Abscheidung mehr statt, so kann nach dem Umschütteln durch eine abermalige Schichtung von Aceton eine neue Abscheidung der Base bewirkt werden.

Der erhaltene Niederschlag wurde nach mehrstündigem Stehen gesammelt, mit Aceton nachgewaschen, zwischen Fliesspapier möglichst schnell getrocknet und über Aetzkalk im Exsiccator aufgehoben. Das erhaltene Produkt bildete ein nur schwach gefärbtes, krystallinisches Pulver, welches in frisch bereitetem Zustande beim Uebergiessen mit einer verdünnten Säure fast gar keine Kohlensäureanhydrid-Entwickelung zeigte. Setzte ich jedoch dasselbe der Einwirkung der Atmosphäre aus, so hatte es nach Verlauf von 24 Stunden äusserlich zwar keine Veränderung erlitten, beim Uebergiessen mit einer verdünnten Säure

fand jedoch eine reichliche Entwicklung von Kohlensäureanhydrid statt. Die Bestimmung des Wassergehalts liess sich durch direktes Trocknen bei 100° nicht ausführen, da die Ammoniumbase hierbei zu einer breiartigen Masse zusammenschmolz; dagegen gelang es, die Bestimmung des Wassergehalts in einem durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten Wasserstoffstrom unter gleichzeitigem Erhitzen im Wasserbade auszuführen.

Der Schmelzpunkt der Methylammoniumbase lag bei 162—164°. Die Elementaranalysen, welche ich von der lufttrocknen Base ausführte, ergaben folgende Resultate:

I) 0,1916 g gaben 0,1234 H^2O und 0,4036 CO^2
II) 0,1865 g gaben 0,1220 H^2O und 0,3954 CO^2.

Gefunden:

I.		II.	
H.	7,16 %	H.	7,27 %
C.	57,45 %	C.	57,82 %.

Berechnet für:

$C^{20}H^{21}NO^4 . CH^3 . OH + 3H^2O$;

H. 7,29 %
C. 59,29 %,

Berechnet für:

$C^{20}H^{21}NO^4 . CH^3 . OH + 3^1/_2H^2O$

H. 7,37 %
C. 58,06 %.

Berechnet für $C^{20}H^{21}NO^4 . CH^3 . OH + 4H^2O$:

H. 7,45 %
C. 56,88 %.

In Anbetracht der leichten Veränderlichkeit der Ammoniumbasen muss ich mir versagen, eine bestimmte Formel dem erhaltenen Produkt zuzuertheilen, obgleich die erhaltenen Resultate bei der Elementaranalyse, wie auch die nachfolgenden Wasserbestimmungen für die Annahme der Formel $C^{20}H^{21}NO^4 . CH^3 . OH + 3^1/_2H^2O$ sprechen.

Die Bestimmungen des Wassergehalts wurden, wie schon oben erwähnt, im getrockneten Wasserstoffstrom vorgenommen und ergaben folgende Resultate:

1,0242 g verloren bis zum constanten Gewicht erhitzt
0,1956 g = 19,09 %;
0,7628 g, in derselben Weise behandelt, 0,1459 g = 19,13 %.

Die mit $3\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser krystallisirte Base müsste bei Abgabe von $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser einen Verlust von 14,52 % erleiden. Nun treten aber bei dem Erhitzen im Wasserstoffstrom nicht allein die $3\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, sondern auch noch ein Molekül Constitutionswasser aus, während gleichzeitig das Alkyl in die Verbindung eintritt. Der Verlust müsste dann der Theorie nach 18,66 % betragen, womit die ermittelten Werthe 19,09 % u. 19,13 % sehr gut im Einklang stehen, wenn man die leichte Veränderlichkeit der Base in Betracht zieht. Der Rückstand, der bei den Bestimmungen des Wassergehalts der Base zurückbleibt, besitzt eine braungelbe Farbe und eine spröde, harzartige Beschaffenheit. Er löst sich leicht auf beim Erwärmen in Chloroform, absolutem Alkohol, Aceton, ist dagegen schwerer löslich in verdünntem Alkohol, schwer löslich in Aether, Essigaether und Petroleumaether. Es tritt also schon in dem Verhalten gegen einige Lösungsmittel eine Verschiedenheit im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial auf.

Zur Reindarstellung des erhaltenen Körpers löste ich den Rückstand in Chloroform unter Erwärmen auf. Die filtrirte Lösung gab sowohl auf Zusatz von Aether, als auch von Essigaether und Petroleumaether eine Abscheidung von krystallinischen Niederschlägen. Petroleumaether eignete sich jedoch weniger gut als Fällungsmittel, da die Niederschläge hierbei sehr lange gefärbt ausfielen, und erst durch sehr häufiges Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroleumaether, eine hellere Farbe annahmen. Am schnellsten gelangt man mit Aether zum Ziel; man versetzt die Chloroformlösung mit Aether im Ueberschuss, trennt den Niederschlag von der Flüssigkeit, löst denselben von Neuem in Chloroform und fällt wieder mit Aether. Letztere Operation

wiederholt man, bis der Niederschlag fast weiss ausfällt, löst dann denselben in Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol und schichtet mit Aether. Auf diese Weise behandelt, scheidet sich der neue Körper in feinen, farblosen Nadeln aus; besser krystallisirt kann derselbe erhalten werden, wenn man die mit Alkohol versetzte Chloroformlösung erwärmt und Aether bis zur beginnenden Trübung hinzufügt. Die erhaltenen Krystalle wurden zwischen Fliesspapier getrocknet; dieselben zeigten insofern ein eigenthümliches Verhalten, indem sie dem Licht ausgesetzt eine blasse Rosafärbung annahmen. Von dem Ausgangsmaterial unterschied sich der neue Körper besonders dadurch, dass er, der Luft ausgesetzt, keine Kohlensäure mehr anzog. Bei einer Probe, die ca. 24 Stunden der Einwirkung der Luft ausgesetzt war, war beim Uebergiessen mit einer Mineralsäure auch nicht die geringste Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zu bemerken.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes fängt schon bei 80—90° der Körper an, sein Volumen zu vermindern, während der Schmelz- und Zersetzungspunkt erst bei 224—226° liegt. Bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur giebt die Verbindung kein Krystallwasser ab; 0,1965 g verloren in dieser Weise behandelt 0,0026 g = 1,32 %. Nur wenige Grade über 100° erhitzt tritt schon eine Braunfärbung und eine theilweise Zersetzung ein.

Die Elementaranalysen des bei 100° getrockneten Körpers ergaben Resultate, die für die Annahme eines mit 2 Molekülen Wasser krystallisirten Methyl-Hydroberberins sprechen.

I) 0,1733 g gaben 0,1074 g H^2O und 0,4119 g CO^2

II) 0,1649 g gaben 0,1020 g H^2O und 0,3936 g CO^2.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C^{21}H^{23}NO^4 + 2H^2O$		I.	II.
H.	6,94 %	6,88 %	6,87 %
C.	64,78 %	64,82 %	65,09 %.

Von den Salzen des Methyl-Hydroberberins habe ich nur das schwefelsaure Salz, welches gut krystallisirt, und

das Golddoppelsalz dargestellt, da die Ausbeute von Methyl-Hydroberberin eine verhältnissmässig wenig gute war.

Die Reaktionen, welche das Methyl-Hydroberberin mit einigen Alkaloidreagentien giebt, habe ich weiter unten mit den Reaktionen der entsprechenden Aethylverbindung zusammengestellt. Die wässrige Lösung giebt nach Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure und mehrstündigem Stehen die Abscheidung des Nitrats in krystallinischer Form. Platinchlorid ruft in der wässrigen Lösung einen gelben Niederschlag hervor, der beim Erwärmen in salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol löslich ist und sich beim Erkalten in krystallinischer Form abscheidet. Bromwasser bewirkt die Abscheidung eines rothgelben Niederschlages in reichlicher Menge. Ebenso rufen Pikrinsäure, Phosphomolybdänsäure, Wismuthjodidjodkalium starke Fällungen hervor.

Methylhydroberberinsulfat.

$C^{21}H^{23}NO^4 . H^2SO^4 + 1\frac{1}{2}H^2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes versetzte ich die Lösung des Methylhydroberberins mit verdünnter Schwefelsäure, dampfte auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein und überliess das Ganze der Krystallisation. Nach dem Umkrystallisiren des erhaltenen Produktes aus Wasser trocknete ich die Krystalle zwischen Fliesspapier und unterwarf das lufttrockne Salz der Analyse. Dasselbe erwies sich als wasserhaltig und zwar verloren 0,5822 g bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0326 g = 5,59 %.

Berechnet für: $C^{21}H^{23}NO^4 . H^2SO^4 + 1\frac{1}{2}H^2O$	Gefunden:
5,65 % H^2O	5,59 %.

Von dem bei 100° getrockneten Salz gaben bei der H^2SO^4 Bestimmung:

0,5496 g 0,2846 $BaSO^4$ = 0,119703 H^2SO^4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{21}H^{23}NO^4 . H^2SO^4$	
H^2SO^4 21,73 %	21,77 %.

Die Bestimmungen berechtigen demnach zu der Annahme der Formel $C^{21}H^{23}NO^4 . H^2SO^4 + 1\frac{1}{2}H^2O$.

Methylhydroberberin-Goldchlorid.

$C^{21}H^{23}NO^4 . HCl . AuCl^3 + 2\frac{1}{2}H^2O$.

Dieses Golddoppelsalz stellte ich mir in der Weise dar, dass ich Methylhydroberberin in salzsäurehaltigem Wasser auflöste und Goldchlorid in geringem Ueberschuss hinzufügte. Hierbei machte ich die Beobachtung, dass das Methylhydroberberin in salzsäurehaltigem Wasser selbst beim Erwärmen schwer, in salzsäurehaltigem Alkohol etwas leichter löslich ist; aus beiden Lösungsmitteln scheidet sich dasselbe beim Erkalten in feinen Nadeln aus.

Das erhaltene Golddoppelsalz trennte ich durch Absaugen von der Mutterlauge und trocknete es auf porösem Thon. Das lufttrockne Salz zeigte keinen bestimmten Schmelzpunkt; schon bei 85° begann dasselbe sein Volumen zu vermindern und bei 130° langsam zusammenzusintern. Der Wassergehalt konnte nicht direkt bestimmt werden, da das Golddoppelsalz, an der Luft erhitzt, schon unter 100° zusammenfloss.

Bei der Bestimmung des Goldgehalts gaben:

1) 0,2944 g 0,0781 Au = 26,53 % Au
2) 0,1917 g 0,0507 Au = 26,45 % Au.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C^{21}H^{23}NO^4 . HClAuCl^3 + 2\frac{1}{2}H^2O$	I.	II.
Au 26,61 %	26,53 %	26,45 %.

Einwirkung von Jodaethyl auf Hydroberberin.

Behufs Darstellung der Aethylammoniumbase ging ich von dem Hydroberberinaethyljodid aus und bereitete mir dasselbe, entsprechend der Methylverbindung, durch Ein-

wirkung von Jodaethyl auf fein zerriebenes Hydroberberin unter Druck. Das nach Abdestilliren des überschüssigen Jodaethyls erhaltene Produkt wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 223—225° lag. Bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verloren:

0,6084 g 0,0230 = 3,78 %
0,4696 g 0,0174 = 3,70 %.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5J + H^2O$	I.	II.
3,51 %	3,78 %	3,70 %.

Der Jodgehalt wurde durch directes Fällen mit Silbernitratlösung bestimmt und gaben 0,5854 g von der bei 100° getrockneten Substanz 0,2788 AgJ = 25,74 % J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5J.$	
J. 25,65 %	25,74 %

Die erhaltenen Resultate berechtigen demnach zu der Annahme der Formel $C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5J + H^2O$ und stimmen mit den Angaben von Schreiber überein.

Einwirkung von Kalilauge auf Hydroberberinaethyljodid.

Behandelte ich Hydroberberinaethyljodid in derselben Weise mit Kalilauge wie die entsprechende Methylverbindung, so erhielt ich ganz dasselbe Resultat. Das Hydroberberinaethyljodid krystallisirte unverändert heraus; der Schmelzpunkt lag auch hier einige Grade tiefer, nämlich bei 214—217°, während der Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials bei 223—225° lag.

Hydroberberin-Aethylchlorid.

$C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5Cl + 2^1/_2H^2O.$

Zur Darstellung dieses Salzes ging ich von dem Hydroberberinaethyljodid aus, löste dasselbe auf dem Wasser-

bade in der zur Lösung nothwendigen Menge destillirten Wassers, fügte feuchtes Chlorsilber im Ueberschuss hinzu und trennte durch Filtration die Lösung von dem Chlor- und Jodsilber. Das nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure auf ein kleines Volumen eingedampfte Filtrat gab Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in schön ausgebildeten, farblosen Krystallen erhalten wurden. Dieselben stimmten mit den Angaben von Schreiber darin überein, dass sie sowohl in Wasser wie auch in Alkohol leicht löslich waren und denselben Krystallwassergehalt besassen.

Die Angaben von Schreiber, dass bei 100° der ganze Krystallwassergehalt abgegeben wird, kann ich jedoch nicht bestätigen. Die Verbindung giebt bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur nur zwei Moleküle ab, bis 105° erhitzt, verliert sie auch das letzte halbe Molekül Wasser.

0,3516 g verloren bis zum constanten Gewicht bei 100° erhitzt 0,0281 g H^2O = 7,99%;
0,3235 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1119 AgCl = 8,56% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5Cl + 2^1/_2H^2O$	
Verlust von 2 Mol. H^2O 8,02%	7,99%.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5Cl + {}^1/_2H^2O$	
Cl 8,60%	8,56%

Bei 105° getrocknet, verloren 0,2353 g 0,0237 g = 10,07% H; von der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,2116 g 0,0738 AgCl = 8,63% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5Cl + 2^1/_2H^2O$	
verlust von $2^1/_2$ Mol. H^2O = 10,03%	10,07%.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5Cl$.	
C 8,79%	8,63%.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des lufttrocknen Salzes fand ich, dass das Salz bei 138—140° in seinem Krystallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit schmolz und darauf wieder fest wurde. Höher erhitzt trat bei 185° eine Veränderung der Farbe ein, während der Schmelz- und Zersetzungspunkt bei 225° lag.

Hydroberberin-Aethylnitrat.

$C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5 . HNO^3 + H^2O$.

Bei den quantitativen Bestimmungen des Chlor- und Jodgehalts des Hydroberberinaethylchlorids und Hydroberberinaethyljodids hatte ich, entsprechend den Beobachtungen bei den Methylverbindungen, gefunden, dass das bei den Umsetzungen entstehende Hydroberberin-Aethylnitrat leicht in guten Krystallen erhalten werden kann. Zur Gewinnung desselben löste ich Hydroberberinaethyljodid unter Erwärmen in Wasser auf, fügte mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung hinzu, erhitzte zum Kochen und trennte die Lösung des Nitrats sofort von dem ausgeschiedenen Jodsilber. Die nach dem Eindampfen und Erkalten der Lösung erhaltenen Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und bildeten dann gelblich-weisse Nadeln, deren Schmelz- und Zersetzungspunkt bei 243—244° lag.

Das erhaltene Salz erwies sich als wasserhaltig, analog der entsprechenden Methylverbindung, und zwar verloren 0,3761 g bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0154 g = 4,09 %.

Berechnet für: $C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5HNO^3 + H^2O$	Gefunden:
H^2O 4,01 %	4,09 %.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab Werthe, die zu der Annahme der Formel $C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5HNO^3 + H^2O$ berechtigen.

0,2068 g gaben 0,1204 H^2O und 0,4613 CO^2,

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{21}NO^{4} . C^{2}H^{5}HNO^{3}$	
H 6,26 %	6,47 %
C 61,25 %	60,84 %.

Hydroberberin-Aethyl-Goldchlorid.

$C^{20}H^{21}NO^{4} . C^{2}H^{5}Cl\ AuCl^{3}$.

Das Golddoppelsalz stellte ich mir in der Weise dar, dass ich Hydroberberinaethylchlorid in kaltem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure auflöste und Goldchlorid in geringem Ueberschuss hinzufügte. Der entstandene Niederschlag wurde nach einigem Stehen abfiltrirt, mit wenig Wasser nachgewaschen und auf porösem Thon getrocknet. Der Schmelzpunkt des lufttrocknen Salzes lag bei 179—180°. Das Salz erwies sich als wasserfrei. 0,2343 g verloren bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0005 g = 0,21 %.

Der Goldgehalt des amorphen Salzes wurde etwas zu hoch gefunden, und zwar gaben

0,2343 g 0,0666 g Au = 28,42 % Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{21}NO^{4} . C^{2}H^{5}Cl\ AuCl^{3}$	
Au 27,87 %	28,42 %.

Ich versuchte deshalb das durch Fällung erhaltene Golddoppelsalz umzukrystallisiren, und zwar gelang es mir, dasselbe aus wässrig-alkoholischer Lösung in rothgelben, kleinen Krystallen zu erhalten. Bei der Bestimmung des Goldgehalts gaben 0,0815 g 0,0227 Au = 27,85 %, während die Theorie 27,87 % verlangt. Es dürfte demnach dem Golddoppelsalz die Formel $C^{20}H^{21}NO^{4} . C^{2}H^{5}Cl\ AuCl^{3}$ zuzuertheilen sein.

Hydroberberin-Aethyl-Platinchlorid.

$[C^{20}H^{21}NO^{4} . C^{2}H^{5}Cl]^{2}PtCl^{4}$.

Die in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bewirkte Lösung des Hydroberberinaethylchlorids wurde

mit Platinchlorid in geringem Ueberschuss versetzt. Das entstandene Platindoppelsalz wurde nach kurzem Stehen abfiltrirt, und erst mit Wasser, dann mit verdünntem Alkohol nachgewaschen. Aus salzsäurehaltigem Wasser gelang es nicht, das Salz umzukrystallisiren, jedoch löste sich das Salz leicht in verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol beim Erwärmen auf und krystallisirte in kleinen, röthlichgelben Krystallen heraus.

Der Schmelz- und Zersetzungspunkt lag bei 227—228°. Das Salz erwies sich als wasserfrei, denn 0,2070 g verloren bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0005 g = 0,241 %. Die Bestimmung des Goldgehalts ergab die erwartete Zusammensetzung.

0,1449 g gaben 0,0249 Pt = 17,18 %

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{20}H^{21}NO^{4} . C^{2}H^{5}Cl\ ^{2}PtCl^{4}$	
Pt 17,01 %	17,18 %

Die erhaltenen Resultate stimmen mit den Angaben von Schreiber[1]) nicht überein. H. Schreiber hat das durch directe Fällung erhaltene Platindoppelsalz untersucht und gefunden, dass dasselbe drei Moleküle Wasser enthält und sehr unbeständiger Natur ist, da es beim Auswaschen Platin verliert. Aus meinen Untersuchungen geht dagegen hervor, dass das Platinsalz in beständiger, krystallinischer Form erhalten werden kann und ohne Krystallwasser krystallisirt.

Einwirkung von Silberoxyd auf Hydroberberin-Aethyljodid.

Bei der Darstellung der Aethylammoniumbase verfuhr ich in ganz analoger Weise wie bei der entsprechenden Methylverbindung. Ich löste Hydroberberin-Aethyljodid auf dem Wasserbade in 50 % Alkohol unter Erwärmen auf, versetzte die Lösung mit einem Ueberschuss von Silberoxyd und filtrirte dieselbe nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von dem Ungelösten ab.

---

1) Inaugural-Dissertat. Marburg, 1888.

Nachdem ich die Lösung bei möglichst niedriger Temperatur auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft hatte, überliess ich das Ganze in einem Exsiccator über Chlorcalcium sich selbst; nach mehrtägigem Stehen resultirte eine bräunlich-gelbe Masse von butterartiger Consistenz, die ich behufs Umkrystallisation in derselben Weise wie die Methylammoniumbase behandelte.

Die breiartige Masse löste ich in möglichst wenig Aceton unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf, liess diese Lösung erkalten und schichtete vorsichtig mit Aceton, sobald sich anfingen, krystallinische Abscheidungen auf der Oberfläche zu bilden. Es tritt dann sofort eine reichliche Abscheidung der Ammoniumbase in krystallinischer Form ein; findet keine Vermehrung mehr statt, so schichtet man nach dem Umschütteln mit einer neuen Menge Aceton und wiederholt diese Operation so oft, so lange noch durch das Schichten mit Aceton an der Berührungsfläche eine Trübung hervorgerufen wird. Nach mehrstündigem Stehen trennte ich den Niederschlag von der Mutterlauge, wusch denselben mit etwas Aceton nach, trocknete ihn möglichst schnell durch Pressen zwischen Fliesspapier und bewahrte ihn über Aetzkalk in einem gut schliessenden Exsiccator auf. Die lufttrockne Base bildete ein farbloses, sehr bitter schmeckendes Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 158—161° lag. Mit einer verdünnten Säure übergossen, konnte nur eine ganz geringe Entwickelung von Kohlensäureanhydrid beobachtet werden, während eine Probe, die längere Zeit an der Luft gelegen hatte, beim Uebergiessen mit einer Säure ein starkes Aufbrausen zeigte.

Die Elementaranalysen, die ich von der lufttrocknen Substanz ausführte, lieferten folgende Werthe:

I) 0,1962 g gaben 0,1274 g H^2O und 0,4138 g CO^2
II) 0,1941 g „ 0,1243 g H^2O „ 0,4064 g CO^2
III) 0,1906 g „ 0,1215 g H^2O „ 0,4079 g CO^2.

Gefunden:

I.	II.	III.
57,52% C.	57,10% C.	58,36% C.
7,21% H.	7,10% H.	7,08% H.

Berechnet für:
$C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5 . OH + 3^1/_2H^2O$;
58,93 % C.
7,59 % H.

Berechnet für:
$C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5 . OH + 4H^2O$.
57,76 % C.
7,66 % H.

Berechnet für:
$C^{20}H^{21}NO^4 . C^2H^5 . OH + 4^1/_2H^2O$
56,65 % C.
7,72 % H.

Die Verbrennungen I und II wurden mit der frisch bereiteten Ammoniumbase, die Verbrennung III nach mehrtägigem Aufheben derselben ausgeführt. Der etwas höhere Kohlenstoffgehalt bei Verbrennung III war wohl dadurch bedingt, dass die Ammoniumbase etwas verwittert war. In Anbetracht der leichten Veränderlichkeit der Base lasse ich es auch hier, wie bei der Methyl-Base dahingestellt, welcher Formel der Vorzug zu geben ist, wenn auch die ausgeführten Elementaranalysen und Wasserbestimmungen zur Annahme einer mit 4 Mol. Wasser krystallisirten Base berechtigen.

Die Wasserbestimmungen konnten auch hier nur im getrockneten Wasserstoffstrom vorgenommen werden, da die Base, an der Luft erhitzt, schon unter 100° zusammenschmolz. Bei den Wasserbestimmungen verloren

0,8048 g 0,1700 g H^2O = 21,12 %,
1,0716 g 0,2286 g H^2O = 21,33 %.

Die mit vier Molekülen Wasser krystallisirende Base müsste bei Abgabe von vier Mol. Wasser einen Verlust von 15,75 % erleiden. Nun tritt aber auch hier ein Molekül Constitutionswasser aus, während gleichzeitig das Alkyl in das Molekül der Base eintritt und ein Aethylhydroberberin gebildet wird. Unter diesen Bedingungen verlangt

die Theorie einen Verlust von 19,69 %; es würden mithin die gefundenen Zahlen 21,12 % und 21,33 % etwas zu hoch sein. Das Plus ist jedoch bedingt durch geringe Mengen von Kohlensäureanhydrid, welches die Base auch beim besten Aufbewahren anzieht und beim Erhitzen auf 100° wieder abgiebt.

Die beiden Ammoniumbasen, welche im frisch bereiteten Zustande fast gar keine Kohlensäureentwickelung beim Uebergiessen mit einer Säure zeigten, gaben schon nach kurzer Aufbewahrung eine deutliche Kohlensäureentwickelung, auch wenn dieselben mit der grössten Sorgfalt vor der Einwirkung der Atmosphäre geschützt wurden. Der bei den Wasserbestimmungen zurückbleibende Körper besass eine unansehnliche, schmutzig braune Farbe, löste sich leicht in Chloroform, noch leichter unter Zusatz von etwas Alkohol, mit dunkelbrauner Farbe auf und gab beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand. Zur Reinigung des erhaltenen Körpers löste ich denselben in Chloroform unter Zusatz von Alkohol und schichtete die Lösung mit Essigaether. Es trat hierbei eine schwach violette Fluorescenz auf und an der Berührungsfläche die Abscheidung von nadelförmigen Krystallen, deren Menge durch weitere Zusätze von Essigaether vermehrt wurde. Durch Wiederholung derselben Operation mit den erhaltenen Krystallen, gelangte ich auf sehr schnelle Weise zu vollständig farblosen, nadelförmigen Krystallen, deren Geschmack ein sehr bitterer war. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt lag bei 233—235°. Durch Einwirkung des Lichts nahmen die Krystalle eine schöne Rosafärbung an, doch konnte selbst nach mehrtägigem Liegen an der Luft nicht die geringste Kohlensäureentwickelung durch eine verdünnte Säure hervorgerufen werden.

Die Elementaranalyse des lufttrocknen Körpers ergab Werthe, die am besten für ein mit 4½ Mol. Wasser krystallisirtes Aethylhydroberberin sprechen.

0,1782 g gaben 0,1169 g H^2O und 0,3890 g CO^2.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{22}H^{25}NO^{4}$ $4^{1}/_{2}H^{2}O$	
C 58,93 %	59,53 %
H 7,59 %	7,29 %.

Bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur erhitzt, gab das Salz $2^{1}/_{2}$ Mol. Wasser ab und zwar verloren 0,2784 g 0,0286 g = 10,26 %.

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{22}H^{25}NO^{4} + 4^{1}/_{2}H^{2}O$	
Verlust von $2^{1}/_{2}$ $H^{2}O$ = 10,04 %	10,26 %.

Ueber 100° erhitzt, zersetzt sich das Salz leicht unter Annahme einer dunkleren Farbe, noch ehe es den ganzen Krystallwassergehalt verloren hat. Die Elementaranalysen des bei 100° getrockneten Salzes ergaben Werthe, die ein mit 2 Mol. Wasser krystallisirtes Aethylhydroberberin verlangt.

I) 0,1646 g gaben 0,1020 g $H^{2}O$ und 0,3951 g CO^{2}
II) 0,1607 g „ 0,1025 g $H^{2}O$ „ 0,3858 g CO^{2}.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C^{22}H^{25}NO^{4} + 2H^{2}O$	I.	II.
H 7,19 %	6,89 %	7,09 %.
C 65,50 %	65,46 %	65,47 %.

Das Aethylhydroberberin unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen Alkaloidreagentien von dem Ausgangsmaterial ganz wesentlich. Nachfolgende Tabelle zeigt die Unterschiede des Hydroberberins, der Methylammoniumbase, des Methylhydroberberins, der Aethylammoniumbase und des Aethylhydroberberins gegen Alkaloidreagentien. Dabei zeigen die beiden Basen und die beiden alkylirten Hydroberberine unter einander ähnliche Reaktionen.

Aus Mangel an Material beschränkte ich mich auf die Darstellung des Gold- und Platindoppelsalzes und auf einen Versuch, betreffend das Verhalten von Jodaethyl auf Aethylhydroberberin.

Reagens.	*Hydroberberin*	*Methyl-ammoniumbase.*	*Methyl-hydroberberin.*	*Aethyl-ammoniumbase.*	*Aethyl-hydroberberin.*
Schwefelsäure.	gelb	bräunlichgelb	violett, in grün übergehend	schnell verschwindende Rosafärbung, bräunlich gelb	schön violett
Salpetersäure.	bräunlichgelb	bräunlichgelb, in röthlichbraun übergehend	schwach gelb, in gelb übergehend	bräunlich gelb, in rothbraun übergehend	schnell verschwindende Rosafärbung, rothbraun
Erdmann's Reagens.	gelb	bräunlichgelb	violett, bald verschwindend, bräunlich gelb	schwach rosa, schnell in bräunlich gelb übergehend	schön violett
Froehde's Reagens.	grün	grün, schmutzig grün	violett, in schön dunkelgrün übergehend	grün, schmutzig grün	schön violett
Vanadin-schwefelsäure.	braungelb, braun	dunkelgrün	violett, in schmutzig grün übergehend	dunkelgrün	schön violett
Froehde's Reagens + Molybd.-Ammon.	wie Froehde, von den Rändern her in prachtvoll Blau übergehend	wie Froehde, von den Rändern her in prachtvoll Blau übergehend	wie Froehde, von den Rändern her in prachtvoll Blau übergehend	wie Froehde, von den Rändern her in prachtvoll Blau übergehend	wie Froehde, von den Rändern her in prachtvoll Blau übergehend.

Aethylhydroberberin-Goldchlorid.

$C^{22}H^{25}NO^{4} . HCl . AuCl^{3}$.

Die salzsaure, kalte Lösung des Aethylhydroberberins versetzte ich mit Goldchlorid im geringen Ueberschuss und trennte das entstandene Golddoppelsalz durch Absaugen von der Mutterlauge. Nach Abwaschen mit wenig Wasser trocknete ich den Niederschlag auf porösem Thon und unterwarf das lufttrockne Salz, das eine röthlich-gelbe Farbe besass, der Analyse. Das Salz erwies sich als wasserfrei; der Schmelzpunkt lag bei 181—182°.

Bei der Bestimmung des Goldgehalts gaben 0,2072 g 0,0581 g Au = 28,04 % Au.

Berechnet für: $C^{22}H^{25}NO^{4} . HCl . AuCl^{3}$	Gefunden:
Au 27,87 %	28,04 %.

Aethylhydroberberin-Platinchlorid.

$[C^{22}H^{25}NO^{4} . HCl]^{2}PtCl^{4}$.

Das Platindoppelsalz stellte ich durch Fällen einer salzsauren Lösung des Aethylhydroberberins mit Platinchlorid im geringen Ueberschuss dar. Der erhaltene Niederschlag wurde nach kurzem Stehen auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser nachgewaschen und auf einer porösen Thonplatte getrocknet. Das lufttrockne Salz bildete ein röthlich-gelbes, amorphes Pulver, das wasserfrei war, und dessen Schmelzpunkt bei 218/219° lag. Bei der Bestimmung des Platingehalts gaben 0,2867 g 0,0490 g Pt = 17,09 %.

Berechnet für: $[C^{22}H^{25}NO^{4}HCl]^{2}PtCl^{4}$	Gefunden:
Pt 17,01 %	17,09 %.

Einwirkung von Jodaethyl auf Aethylhydroberberin.

Zur Erzielung eines Einwirkungsproduktes von Jodaethyl auf Aethylhydroberberin erhitzte ich 1 g Aethylhydro-

berberin mit überschüssigem Jodaethyl in einer Druckflasche im Wasserbade. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodaethyls krystallisirte ich den Rückstand aus verdünntem Alkohol um und erhielt gut ausgebildete, gelbliche Krystalle, die zerrieben ein fast farbloses Pulver gaben. Bei der Bestimmung des Wassergehalts verloren bei 100°, bis zum constanten Gewicht erhitzt, 0,5616 g 0,0183 g = 3,35 %.

Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben nach Carius:

0,3029 g 0,1448 g AgJ = 25,83 % J.
0,2384 g 0,1146 g AgJ = 25,98 % J.

Das erwartete Aethylhydroberberinaethyljodid verlangt 24,28 % J, während die erhaltenen Zahlen mit denen übereinstimmen, die ein Hydroberberinaethyljodid verlangt (25,65 % J.). Eine gleichzeitige Ausführung der Schmelzpunkte ergab eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen dem Hydroberberinaethyljodid und dem Reaktionsprodukt, indem die beiden krystallisirten Körper bei 212/213° bezüglich 213/214° schmolzen, und nach dem Trocknen bei 100° beide den gleichen Schmelzpunkt 218/219° zeigten. Da auch der Wassergehalt für ein mit 1 Mol. Wasser krystallisirtes Hydroberberinaethyljodid stimmt, — berechnet 3,508, gefunden 3,35 — so dürfte in dem erhaltenen Reaktionsprodukt nur Hydroberberinaethyljodid vorgelegen haben.

Es zeigt also das Aethylhydroberberin ein eigenthümliches Verhalten. Für gewöhnlich verhalten sich die tertiären Basen so, dass sie durch Einwirkung von Jodalkyl in Tetraalkylammoniumjodide übergehen, die durch Einwirkung von Silberoxyd in die entsprechenden Ammoniumbasen übergeführt werden. Beim Erhitzen dieser Ammoniumbasen tritt das Alkyl in das Molekül der Base ein; es verhält sich der alkylirte Körper dann wieder wie eine tertiäre Base und ist im Stande, von Neuem Alkyljodid zu addiren. Letztere Eigenschaft besass das von mir dargestellte Aethylhydroberberin nicht. Ueber den Grund, dass das Aethylhydroberberin nicht noch ein Molekül Aethyl-

jodid addirt und sich nur Hydroberberinaethyljodid gebildet hat, vermag ich nach diesem einen Versuche noch keinen Aufschluss zu geben. Mangel an Material verhinderten leider, den betreffenden Versuch zu wiederholen.

Einwirkung von Brom auf Hydroberberin.

Die Einwirkung von Brom auf Hydroberberin hat zuerst Schreiber[1]) in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen, und dabei gefunden, dass bei der Einwirkung von Brom auf wässrige, schwefelsaure Hydroberberinlösung ein bromwasserstoffsaures Hydroberberindibromid gebildet wird. Ich schlug einen anderen Weg der Bromirung ein, und zwar denselben, den Lodter und Bamberger[2]) behufs Charakterisirung partiell hydrirter aromatischer Substanzen ausgeführt haben.

Zu diesem Zweck löste ich Hydroberberin in möglichst wenig Chloroform auf, brachte die Lösung in eine Kältemischung und setzte Brom, welches ich in Chloroform gelöst und ebenfalls in einer Kältemischung abgekühlt hatte, allmählig zu, bis das Ganze deutlich den Geruch nach Brom zeigte. Es begann sich bald ein rothbrauner Niederschlag zu bilden, der sich bei weiterem Zusatz von Brom vermehrte; schliesslich erstarrte das Ganze zu einer breiartigen Masse. Den Niederschlag saugte ich ab und presste denselben zwischen Fliesspapier, bis derselbe vollkommen lufttrocken war.

In dieser Form bildete das Einwirkungsprodukt ein röthlich-gelbes Pulver, das Brom in reichlicher Menge abdunstete, sodass 3 nacheinander ausgeführte Brombestimmungen einen sehr variirenden Bromgehalt zeigten.

1) 0,4530 g gaben 0,7604 AgBr = 71,43 % Br.
2) 0,5920 g „ 0,9286 AgBr = 66,75 % Br.
3) 0,5556 g „ 0,8254 AgBr = 63,22 % Br.

Wäscht man jedoch das erhaltene Perbromid mit Chloroform so lange aus, bis dasselbe nur noch schwach gelb

1) Inaugural-Dissertation, Marburg, 1888.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. B. XXI. 836 u. f.

gefärbt abläuft, und bestimmt nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier und zuletzt über Schwefelsäure den Bromgehalt, so erhält man Zahlen, die einem bromwasserstoffsauren Hydroberberintetrabromid am nächsten kommen.

0,2814 g gaben 0,3463 AgBr = 52,37 % Br.

Berechnet: für $C^{20}H^{21}NO^4 . Br^4 . HBr$	Gefunden:
Br. 54,05 %	52,37 %.

Setzte ich das mit Chloroform ausgewaschene Einwirkungsprodukt einer Temperatur von 100° aus, so nahm dasselbe zuerst eine orangerothe, zuletzt eine rothbraune Farbe an. Bis zum constanten Gewicht dieser Temperatur ausgesetzt, verloren 0,4034 g 0,1290 g = 31,98 %. Der Bromgehalt des zurückgebliebenen Pulvers wurde nach Carius bestimmt und gaben 0,1644 g 0,1198 AgBr = 31,00 % Br. Auch diese Zahlen würden annähernd für die Annahme eines bromwasserstoffsauren Hydroberberintetrabromids sprechen.

Letzteres müsste bei einem Verlust von 1 Mol. HBr und 2 Mol. Br. einen Verlust von 32,57 % geben, während 31,98 % gefunden wurden. Das zurückbleibende Dibromhydroberberin würde einen Gehalt von 32,06 % Br verlangen; gefunden wurde dagegen nur 31 % Br.

Ueberliess ich das zuerst erhaltene Perbromid in einem Exsiccator über Aetzkalk längere Zeit sich selbst, bis dasselbe keinen Geruch nach Brom mehr zeigte, so nahm dasselbe allmählig eine gleichmässig bräunlich-gelbe Farbe an. Auch hier gaben drei ausgeführte Brombestimmungen keinen sicheren Anhalt für die Zusammensetzung, obwohl dieselben untereinander übereinstimmten.

1) 0,3359 g gaben 0,4092 AgBr = 51,84 % Br.
2) 0,2382 g „ 0,2931 AgBr = 51,94 % Br.
3) 0,2855 g „ 0,3492 AgBr = 52,04 % Br.

Die Zahlen stimmen überein mit denjenigen, die das mit Chloroform ausgewaschene Perbromid bei der Analyse lieferte. Die Mutterlauge des Perbromids, die dunkelroth-

braun gefärbt war und deutlich noch Brom abgab, hatte nach mehrwöchentlichem Stehen neben einem amorphen Körper noch gut ausgebildete Krystalle abgeschieden. Ich sammelte das Ausgeschiedene auf einem Filter, presste das darauf Zurückgebliebene zwischen Fliesspapier und versuchte durch Umkrystallisiren die Krystalle zu reinigen. Am besten lösten sich dieselben beim Erwärmen in Chloroform, und schieden sich beim Verdunsten des Chloroforms in dunkelbraunen Nadeln wieder aus. Letztere wurden nach Entfernung der Mutterlauge mit Alkohol abgewaschen, worin dieselben unlöslich waren, und zwischen Fliesspapier getrocknet.

In dieser Weise behandelt, bildeten die Krystalle gut ausgebildete, glänzende, dunkelbraune Nadeln, die, zerrieben, ein braunes Pulver gaben. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes konnte bei einer Temperatur von 270° ein Schmelzen noch nicht constatirt werden. Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt und gaben 0,2766 g 0,3566 AgBr = 54,86 % Br.

Berechnet für: $C^{20}H^{21}NO^{4} . Br^{4} . HBr$	Gefunden:
Br. 54,05 %	54,86 %

Aus den angeführten Bestimmungen möchte ich den Schluss ziehen, dass das Hydroberberin bei der Behandlung mit Brom sich analog dem Berberin verhält. Das Hydroberberin giebt durch Einwirkung von Brom ein Perbromid, welches Brom abdunstet und ein wenig beständiges, amorphes, bromwasserstoffsaures Hydroberberintetrabromid liefert. Gleichzeitig kann man aus den Mutterlaugen ein aus Chloroform krystallisirbares, beständiges bromwasserstoffsaures Hydroberberintetrabromid erhalten.

Einwirkung von Kalilauge auf das Perbromid.

Durch die Einwirkung von Kalilauge auf das Perbromid hoffte ich einen Aufschluss zu erhalten, in welcher Weise die Bromatome an das Hydroberberin angelagert

seien. Zu diesem Zweck übergoss ich das zerriebene, trockene Perbromid mit alkoholischer Kalilauge und erwärmte die Mischung mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Von dem ausgeschiedenen Bromkalium trennte ich die Flüssigkeit durch Absaugen, überliess dieselbe der Krystallisation, vereinigte das ausgeschiedene Product mit den durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge erhaltenen Theilen und versuchte dasselbe durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen. Neben einem braungelb gefärbten, amorphen Körper krystallisirte hierbei noch ein farbloser Körper heraus, der sich als Bromkalium charakterisirte. Zur Trennung der beiden Körper übergoss ich dieselben mit einem Gemisch von Aether und Chloroform, wobei das Bromkalium ungelöst blieb, der andere Körper aber in Lösung ging. Diese Lösung überliess ich nach der Filtration der freiwilligen Verdunstung. Der krystallinische, braune Rückstand wurde auf einem Thonteller getrocknet und gelang es denselben sowohl aus Alkohol als auch aus Essigaether in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Ich krystallisirte desshalb den Körper zu wiederholten Malen aus Essigaether um und erhielt schliesslich sehr gut ausgebildete, schöne Krystalle von citronengelber Farbe. Mit Salpeter geschmolzen erwies sich derselbe als bromhaltig. Zerrieben gab derselbe ein weisses Pulver, das vollkommen geschmacklos war und dessen Schmelzpunkt bei 148—151° lag. In Wasser waren die Krystalle nicht löslich, dagegen löslich in kochendem, absolutem Alkohol. Auf Zusatz von Silbernitratlösung trat fast gar keine Veränderung ein, dagegen schieden sich beim Erkalten dieser Lösung farblose, tafelförmige Krystalle aus. Die Bestimmung des Bromgehalts wurde nach Carius ausgeführt und gaben:

1) 0,2726 g 0,1298 AgBr = 20,26 % Br.
2) 0,1997 g 0,0934 AgBr = 19,90 % Br.
3) 0,2451 g 0,1150 AgBr = 19,96 % Br.

Ein Monobromhydroberberin würde 19,14 %, ein Monobromberberin 19,32 % Brom verlangen. Auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Krystalle aus Alkohol und aus Essigaether gelang es mir nicht, ein anderes Resultat

bei der Brombestimmung zu erzielen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren gaben 0,2789 g 0,1322 AgBr = 20,17% Br.

Der Versuch, durch Bromirung des Hydroberberins und nachfolgende Behandlung des Perbromids mit Kalilauge zu einem zwischen Berberin und Hydroberberin liegenden Körper zu gelangen, war demnach nicht von Erfolg begleitet gewesen.

Zusammenstellung der Resultate.

1) Das Aceton-Berberin ist leicht aus Berberinsulfat darstellbar und in der von der Theorie verlangten Menge erhältlich.

2) Berberinsalze können in vollkommen chemischer Reinheit in einer sehr einfachen Weise aus dem Aceton-Berberin dargestellt werden.

3) Das Aceton-Berberin eignet sich am Besten zur Darstellung von Berberinum purissimum.

4) Das aus Aceton-Berberin hergestellte Berberinum purissimum krystallisirt mit 6 Mol. Wasser und ist als solches beständig.

5) Dasselbe giebt sowohl beim Erhitzen an der Luft auf 100°, als auch beim Erhitzen im Wasserstoffstrom bei der Temperatur des Wasserbades und beim längeren Liegen über Schwefelsäure vier Moleküle Wasser ab.

6) Derartig entwässertes Berberin ist sehr unbeständiger Natur und zieht mit grosser Begierde Wasser und Kohlensäureanhydrid an.

7) Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf wässrige Berberinsulfatlösung entsteht ein bromwasserstoffsaures Berberintetrabromid, welches schon beim Behandeln mit kaltem Alkohol in bromwasserstoffsaures Berberindibromid übergeht.

8) Das Bromoform bildet mit frisch gefälltem Berberin nur eine sehr lose Verbindung von Bromoform-Berberin, die bis jetzt noch nicht in krystallisirtem Zustande erhalten wurde. Chloroform führt dasselbe in Chloroform-Berberin über.

9) Das durch Einwirkung von gelbem Schwefelammo-

nium auf Berberin- oder Berberinsulfatlösung entstehende Polysulfid ist wahrscheinlich ein Pentasulfid.

10) Die Methyl- und Aethylammoniumbase des Hydroberberins können rein in krystallinischer Form erhalten werden.

11) Beim Erhitzen der Basen im Wasserstoffstrom bei der Temperatur des Wasserbades tritt das Alkyl in das Molekül der Base ein; in Folge dessen entsteht ein Methyl und Aethylhydroberberin.

12) Beide alkylirten Hydroberberine sind bei 100° beständig und halten bei dieser Temperatur 2 Moleküle Krystallwasser fest, sodass denselben die Formeln $C^{21}H^{23}NO^4 + 2H^2O$ bezüglich $C^{22}H^{25}NO^4 + 2H^2O$ zuzuertheilen sind.

13) Das erhaltene Aethylhydroberberin zeigt nicht das Verhalten einer tertiären Base.

14) In Chloroform gelöstes Brom giebt bei der Einwirkung auf in Chloroform gelöstes Hydroberberin unter Abkühlung ein unbeständiges Perbromid, welches nach dem Auswaschen mit Chloroform, wie auch beim Aufbewahren über Aetzkalk, in ein bromwasserstoffsaures Hydroberberintetrabromid übergeht.

15) Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge können dem bromwasserstoffsauren Hydroberberintetrabromid nicht sämmtliche Bromatome entzogen werden. Es resultirt ein bromhaltiger Körper, dessen Bromgehalt und Eigenschaften für die Annahme eines Monobromhydroberberins sprechen.

1889. Correspondenzblatt V.

des

Naturwissenschaftlichen Vereines

für die

Provinz Sachsen und Thüringen

in

Halle.

Sitzung am 24. Oktober 1889.

Anwesend: 25 Mitglieder.

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. Lüdecke.

Anfang $8^1/_2$ Uhr.

Der Vorsitzende begrüsst die Anwesenden und eröffnet die Sitzung mit einem Willkommen für Herrn Oekonomierath v. Nathusius, ein langjähriges Mitglied unseres Vereins. Derselbe hat nunmehr seinen Wohnsitz nach Halle (Händelstr. 27) verlegt und steht daher zu hoffen, dass der Verein ihn von nun an häufig bei seinen Sitzungen wird begrüssen können. Durch die Herren Prof. Lüdecke, Dr. Baumert und H. Erdmann werden Herr Dr. Ernst Erdmann-Halle (Sophienstr. 12, I) und Herr Dr. Schimenz-Neapel (Statione zoologica) als Mitglieder angemeldet; Herr stud. chem. Rudolf Schenck (Schimmelstrasse 5) tritt als Theilnehmer dem Verein bei. Der Vorsitzende weist noch auf den während der Ferien zugegangenen reichlichen Einlauf von Zeitschriften hin und theilt mit, dass die Kansas Academy of sciences an den Verein das Ersuchen gerichtet hat, mit ihr in Tauschverkehr zu treten; derselbe wird angenommen.

Dr. Heyer macht sodann Mittheilungen über jene weissbehaarte Aphisart, welche wegen des rothen Saftes, der beim Zerdrücken des Insektes auftritt, unter dem Namen Blutlaus bekannt ist. Der Vortragende glaubt auf die meist unterschätzte Schädlichkeit und Gefährlichkeit dieses Insekts um so nachdrücklicher aufmerksam machen zu müssen, als dasselbe in neuerer Zeit gerade in der Umgegend von Halle massenhaft auftritt. Die Blutlaus kam von Westeuropa nach Deutschland und soll in den vierziger Jahren aus Amerika eingeschleppt worden sein; sie lebt auf Apfelbäumen, an deren junge Zweige sie sich an-

saugt und daselbst eigenthümliche Verwachsungen, krebsartige Wucherungen hervorruft, infolgederen die Aeste absterben. Das Insekt vermehrt sich zuerst geschlechtslos; dann entstehen aber auch geflügelte, geschlechtliche Formen. Die von dem Weibchen gelegten Eier werden im folgenden Frühjahr, wo sie auskommen, die Ursache neuer Infektionen; doch auch die alten Insekten überwintern. Um die Blutlaus zu vertilgen, schneidet man ab, was man von stark inficirten jungen Zweigen findet und bürstet die stärkeren Zweige mit Seifenwasser (aus Schmierseife) ab. Aeltere durchseuchte Bäume sind gar nicht mehr zu retten; will man dem Uebel wirksam steuern, so müssen solche alte Ansteckungsheerde radical entfernt werden.

Herr Oekonomierath v. Nathusius empfiehlt aus seiner Praxis gegen die Blutlaus den auch gegen viele andere schädliche Insekten vorzügliche Dienste leistenden Tabaksextrakt. Ein zu diesem Zwecke sehr geeigneter, ganz dicker Extrakt (33° Bé.) ist zum Preise von 2 Mark pro Kilo durch die Firma Emil Schmidt & Co. in Bremen zu beziehen[1]). Von diesem concentrirten Extrakt bereitet man eine 1procentige Lösung und pinselt sie auf die kranken Stellen auf. Das Kalken der Bäume hat durchaus nicht einen gleich guten Erfolg und den weiteren Nachtheil, dass auf den geweissten Stämmen die hellen, wolligen Kulturen der Blutlaus sehr schwer zu erkennen sind. Herr Dr. Heyer bemerkte noch, dass Direktor Göthe in Geisenheim zu dem gedachten Zwecke eine Mischung von Seifenwasser mit Fuselöl empfohlen habe.

Eine Anfrage von Herrn Oberst v. Borries: ob die Blutlaus auch an Lindenbäumen vorkomme, beantwortete Herr Dr. Heyer verneinend. Die Blutlaus siedelt nicht einmal auf den dem Apfel so nahe verwandten Birnbaum über.

Herr Privatdozent Dr. Ule legte sodann das soeben erschienene „Lehrbuch der Meteorologie für Studirende und zum Gebrauche in der Praxis“, von Dr. van Bebber, Abtheilungsvorstand der Deutschen Seewarte, vor und empfahl dasselbe angelegentlich (vergl. S. 369). Der Umstand, dass dieses Buch die bekannten Falb'schen Theorien mit berechtigtem Stillschweigen übergeht, gab dem Redner Veranlassung, die wissenschaftliche Haltlosigkeit der Falb'schen Ansicht vom Einflusse des Mondes auf das Wetter näher zu begründen.

Auf Grund eigenen Studiums der Falb'schen Werke sowie auf Grund von Ausführungen, die sich in der Zeitschrift „das Wetter“ finden, konnte er den Nachweis führen, dass Falb's

---

1) Genannte Firma kann diesen sehr concentrirten Extrakt zu dem verhältnissmässig sehr billigen Preise liefern, da sie das Extrahiren schwerer Tabake ausführt, um dieselben leichter zu machen, und den Extrakt dabei als Nebenprodukt gewinnt.

Angaben mit Unrichtigkeiten sehr bedenklicher Art durchsetzt sind.

Weiterhin sprach Herr Privatdozent Dr. H. Erdmann über die Löslichkeit des Glases im Wasser und erläuterte zwei Methoden zur Prüfung der bezüglichen Beschaffenheit verschiedener Glassorten.

Die eine von Prof. R. Weber[1]) angegebene Methode besteht darin, dass man das Glas Salzsäuredämpfen aussetzt, die das Glas umsomehr angreifen, je löslicher es seiner Zusammensetzung nach im Wasser ist.

Bei der andern (Mylius'schen[2]) Methode prüft man das Glas mit einer Lösung von Erythrosin (Jodeosin) in feuchtem Aether. Das Erythrosin ist in freiem Zustande nur schwach gefärbt, bildet aber brillant rothgefärbte, fluorescirende Salze. In dem Masse, als sich durch Zersetzung des Glases mit dem im Aether enthaltenen Wasser unter Freiwerden von Basen zersetzt, schlägt sich eine schön rothe Schicht dieser Erythrosinsalze auf dem Glase nieder. Die Intensität, welche diese Färbung nach 24stündiger Einwirkung der Erythrosinlösung besitzt, giebt einen Massstab für die Zersetzlichkeit des Glases. Durch Behandlung der Farbenschicht mit Wasser lässt sich weiter sehr leicht ersehen, ob diese nur aus löslichem Erythrosinkalium bezw. -natrium besteht oder unlösliches Erythrosinblei enthält.

Herr Lehrer Schmeil theilte einiges aus seinen neuesten zoologischen Untersuchungen mit, durch welche die Fauna der Mansfelder Seen um einen neuen Vertreter bereichert worden ist, welchen Redner „Diaptomus Richardi" benannt hat. Dieser kleine Krebs ist von Poppe und anderen Spezialforschern wohl beobachtet, aber falsch bestimmt worden. Eine weitere interessante Mittheilung desselben Redners betraf eigenthümliche Gebilde bei der Gattung Cyclops, welche zum Theil als Sinnesorgane aufzufassen sind, zum anderen Theil aber wahrscheinlich sexuellen Zwecken dienen.

Eine Probe des Seewassers, mit zahlreichen Exemplaren des Diaptomus Richardi belebt, wurde vorgezeigt. Bei diesen Thierchen fallen die eigenthümlich sprungartigen Bewegungen auf, durch welche sie sich plötzlich im Wasser fortschnellen.

Herr Medicinalrath Dr. Overbeck legte ein Stück Unterkiefer vom Biber aus dem alten Flussbett der Saale bei Merseburg vor, sowie einige Belemnitellen und Seeigel-Versteinerungen, wie sie sich am Rande der Ostsee zu finden pflegen.

Herr Prof. Lüdecke legte zwei neue amerikanische Mineralien vor: den Dumortierit aus dem Staate New-York, durch

---

1) Polytechnisches Centralblatt für 1889, Nr. 2, 17 u. f.
2) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 22, 312.

blauviolette Fluorescenz ausgezeichnet (das Mineral erscheint bei Gaslicht nur schwach graublau, während es bei Tagesbeleuchtung schön tiefblau erscheint; es ist eine Verbindung der Thonerde mit Kieselsäure und wenig Borsäure, auf die Fluorescenzerscheinungen ist bis jetzt in der Literatur nicht hingewiesen worden), und den Hanksit aus den kalifornischen Boraxseen. Der Hanksit ist eine Verbindung von Glaubersalz mit Soda und hat die Zusammensetzung $4Na_2SO_4 + Na_2CO_3$, er krystallisirt hexagonal: 0001, $1\bar{1}00$, $1\bar{1}01$.

Dr. Teuchert legte zum Schluss eine aus lauter Zwillingen nach dem Orthopinakoid bestehende Gypsdruse vor, die sich als ganz recente Bildung in einem Wasserreinigungsbassin in Westeregeln ausgeschieden hatte. Prof. Lüdecke gab dazu die krystallographische Erklärung.

Schluss der Sitzung 10 1/4 Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 31. Oktober 1889.

Anwesend 19 Mitglieder.

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang 8 1/2 Uhr.

Nachdem die Herren Dr. E. Erdmann-Halle und Dr. Schimenz-Neapel zu Mitgliedern proclamirt und Herr stud. agr. A. Scheibe (Scharrengasse 11) als Theilnehmer aufgenommen war, berichtete zunächst Herr Goldfuss über die wissenschaftliche Ausbeute seiner diesjährigen Wanderung durch den Südharz und legte die in der Gegend von Sachsa und Walkenried, namentlich auf dem Katzenstein, Ravenskopf, Eulenstein gesammelten Naturalien vor. Unter denselben befanden sich ausser einer grösseren Anzahl von Conchylien das Weissfischchen Ellritze (Pfrille, Phoxinus) aus der Familie der Karpfen, wegen seines bitteren Geschmackes unter dem Namen „Bitterling" bekannt; ferner der prachtvoll glänzende Käfer Carabus auronitens, Versteinerungen wie Terebratula u. a. m. — In den Teichen des Südharzes waren in diesem Jahre merkwürdigerweise gar keine Wasserschnecken zu finden.

Redner machte noch auf die kleine Schrift von Wilh. Falk: „Bad Sachsa am Südharz und seine Umgebung" aufmerksam, die ihm als Führer in jener Gegend gedient hat.

Herr Dr. H. Erdmann theilte sodann einige Stellen aus einem Briefe des gegenwärtig im Auftrage des Hamburger „Colonisationsvereins von 1849" in Brasilien (Kolonie Donna Franziska, Sao Bento, Provinz Katharina; Hauptort der Kolonie ist

Joinville) weilenden Vereinsmitgliedes, Herrn Dr. Wohltmann mit, der dem Vereine seine Grüsse sendet und im Februar mit Sammlungen für den Verein und hiesige Universitäts-Institute zurückzukehren gedenkt.

Derselbe Redner macht dann noch auf ein neuerdings von Dr. J. Hundhausen bei Hamm in einer Tiefe von über 600 Meter erbohrtes Steinkohlenflötz aufmerksam. Der starke Kohlenkonsum der Industriestadt Hamm sowie die für Kohlentransport günstige Lage an der Lippe laden zu der Ausbeutung dieses anscheinend reichen Vorkommens ein, obwohl der Flötz ungewöhnlich tief liegt.

In der sich anschliessenden Besprechung, an welcher namentlich die Herren Prof. v. Fritsch, Oberst v. Borries und Dr. E. Erdmann sich betheiligten, gab der Erstgenannte näheren Aufschluss über die geologischen Verhältnisse der Steinkohlenlager in Westfalen.

Als Hauptgrund für die Thatsache, dass in mehr als 600 Meter Tiefe bis jetzt selten abgebaut wird, machte derselbe geltend, dass so tiefe Schächte der Gefahr des Ersaufens im Allgemeinen sehr ausgesetzt sind; eine Gefahr, die übrigens im vorliegenden Falle nicht vorhanden zu sein scheint, da das ganze Bohrloch merkwürdigerweise gar keine wasserführenden Schichten durchteuft.

Herr Dr. Heyer berichtete dann über die Wärmeverhältnisse in Baumstämmen an der Hand der Untersuchungen des Amerikaners Roussel. Durch Messen der Temperaturen in Bohrlöchern ergab sich das schon a priori wahrscheinliche Resultat, dass die Innentemperatur von der Aussentemperatur zwar beeinflusst wird, die Wärmeleitung aber längere Zeit in Anspruch nimmt, sodass naturgemäss die Maxima und Minima der Innentemperatur nicht mit denen der Aussentemperatur zusammenfallen, sondern ihnen nachfolgen. So liegt z. B. das tägliche Maximum und Minimum der Temperatur im Innern des Baumes einige Stunden später als in der Luft. Dabei ist für die Temperaturleitung die Qualität des Baumes, aber nicht die Farbe der Rinde von Einfluss. Die Oberflächenbeschaffenheit ist insofern von Wichtigkeit, als rauhe Rinde besser vor Temperaturschwankungen schützt als eine glatte. In der sich anschliessenden Diskussion wurde namentlich der Vorgang des Erfrierens von Pflanzen und Früchten behandelt. Die nach Dr. E. Erdmann in den deutschen Weinlanden vielfach gemachte Beobachtung, dass die Reben im Winter genau eine Temperatur von minus $17^1/_2{}^0$ vertragen, durch niederere Temperaturen aber getödtet werden, kann nach Dr. Heyer keine allgemeine Geltung beanspruchen. Denn ob der Wein — und das gilt ebenso von jeder anderen Pflanze — durch Kälte Schaden erleidet oder

nicht, hängt auch von der Rebsorte sowie von dem jedesmaligen Feuchtigkeitsgehalt des Holzes ab. Endlich ist wohl zu unterscheiden, ob die Abkühlung langsam oder plötzlich eintritt. Gegen rasch erfolgende, extreme Temperaturwechsel sind die Pflanzen besonders empfindlich: nicht nur wenn es sich um Abkühlung, sondern auch wenn es sich um Erwärmung handelt. So sind die meisten Pflanzen, die wir als „erfroren" zu bezeichnen pflegen, nicht durch den Frost selbst zu Grunde gegangen, sondern durch zu plötzliche Erwärmung der erstarrten Pflanzentheile durch die Morgensonne. Daher ist Schutz vor direkten Sonnenstrahlen bezw. Placirung in einem gleichmässig kühlen Raum das beste Mittel, um vom Frost geschädigte Pflanzen zu retten. Prof. v. Fritsch bestätigte aus eigener Beobachtung, dass nach Nachtfrösten sich die Schäden namentlich an den auf der Sonnenseite stehenden Pflanzen zeigen und Dr. H. Erdmann erinnerte daran, dass gefrorenes Obst am leichtesten ohne Schaden allmählich aufgethaut wird, indem man dasselbe in Eiswasser legt. Bei der gleichmässigen Temperatur von 0^0 verflüssigt sich der Saft (dessen Schmelzpunkt etwas niedriger als 0^0 liegt) ganz langsam, indem sich die Früchte dafür aussen mit einer Eiskruste überziehen.

Herr Dr. Riehm zeigt ein lebendes Exemplar von Oedicnemus crepitans vor. Dieser Vogel hat seine Heimat eigentlich in den Mittelmeerländern, kommt aber auch in Deutschland strichweise vor. Nach Herrn Goldfuss ist dies zierliche Thierchen bei Dessau nicht selten. Es gehört zu den Brachvögeln und hat etwa die Grösse eines Huhnes.

Dr. Wiener legt einen, Herrn Medicinalrath Overbeck gehörigen, mindestens 150 Jahr alten Compass mit Sonnenuhr vor, der dem hiesigen Provinzialmuseum einverleibt wird.

Zum Schluss lenkte der Vorsitzende, Herr Prof. v. Fritsch, die Aufmerksamkeit auf das neu gegründete naturhistorische Museum in Weimar, und empfahl dasselbe als eine schon jetzt in den ersten Anfängen höchst beachtenswerthe und interessante Sammlung, um welche sich besonders die Herren Prof. Haussknecht und Oberstabsarzt Dr. Schwabe in Weimar die dankenswerthesten Verdienste erworben haben.

In der sich anschliessenden Besprechung, welche auch die naturhistorischen Museen von Jena, Koburg, Gotha, Rudolstadt, sowie die Universitäts-Sammlungen von Halle berührte, wies Herr Goldfuss darauf hin, wie es aus verschiedenen Gründen wünschenswerth sei, dass in Halle ein Naturwissenschaftliches Provinzialmuseum ins Leben gerufen werde, wie solche an anderen Orten, z. B. in Bonn sowie in Königsberg beständen. Diese Anregung wurde von einigen Mitgliedern des Vereins, namentlich den Herren Prof. Lüdecke und Dr. Baumert, sehr

lebhaft aufgenommen; dieselben befürworteten warm, dass der naturwissenschaftliche Verein die Begründung eines solchen Museums im Auge behalten und bei der Provinzialverwaltung und den städtischen Behörden alle Schritte thun möge, um diese Idee ihrer Verwirklichung näher zu führen.

Schluss der Sitzung $10^1/_4$ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 7. November 1889.

Anwesend 18 Mitglieder.

Vorsitzender Herr Prof. Dr. Lüdecke.

Anfang $8^1/_2$ Uhr.

Herr Oekonomierath v. Nathusius macht Mittheilungen aus seinen Studien über die Struktur der Schale des Vogeleies, mit besonderer Berücksichtigung der Eier von Straussenarten. Die Unterschiede in der Struktur dieser verschiedenen Eischalen (vom Zulu-, Somali- und Rothbeinstrausse) sind so charakteristisch, dass man daraus die Spezies der Strausse bestimmen kann. Dasselbe gilt von den Eischalen anderer Vögel. Dagegen sind die Dickendifferenzen nicht so gross, als man auf den ersten Eindruck hin meinen sollte; bei den Hühnervarietäten betragen sie z. B. bis zu 10 pCt. der Gesammtdicke. Die vorgelegten Präparate, namentlich schöne Mikrophotographien von Dünnschliffen der Strausseneischale, finden allseitiges Interesse.

Auf Interpellation von Seiten des Herrn Lehrer Schmeil geht der Vortragende näher auf seine Theorie der Eischale ein. Nach seiner Ansicht ist dieses Gebilde nicht als starres Sekret des Mutterthieres, sondern als ein lebender Theil des Embryo zu betrachten. Für diese Theorie dienen ihm als Stütze die Thatsachen, dass die meisten Eischalen eine Oberhaut besitzen und dass Bastardeier in Form und Farbe von den reinen Eiern stark verschieden sind. Die Eier verlassen den mütterlichen Legeapparat theils mit dem spitzen, theils mit dem stumpfen Ende voran. Die ferner durch Herrn Goldfuss angeregte Diskussion betraf die Eier der Tauben und des Kuckucks. Eine Anfrage von Dr. H. Erdmann, betreffend das durchsichtige bezw. undurchsichtige Gerinnen des Eiweiss verschiedener Vogeleier gab dem Vortragenden Gelegenheit, die Struktur des Eiereiweiss zu erörtern. Eine Menge feiner Häutchen, die das Eiweiss beispielsweise des Huhnes durchziehen, lassen es nach dem Gerinnen inhomogen und daher emailweiss erscheinen.

Sodann sprach Herr Prof. Lüdecke über neue Versuche des Engländers Boys, welchem es gelungen ist, Quarz im Knallgasgebläse zu schmelzen. Indem der theilweise zu einer zäh-

flüssigen Masse geschmolzene Krystall an einem Pfeil befestigt war, wurden durch Abschiessen dieses Pfeiles Quarzfäden von grosser Elasticität und Gleichmässigkeit erhalten.

Endlich legt Herr Lehrer Schmeil die vollständig verkrümmte Wirbelsäule eines Weissfisches aus dem Salzigen See vor. Solche Abnormitäten sind bei Fischen durchaus nicht sehr selten.

Vor Schluss der Sitzung wird Herr stud. phil. von dem Borne-Halle (Georgstr. 5 II) als Mitglied angemeldet durch die Herren Dr. Baumert, Prof. Lüdecke und stud. phil. Schellwien.

Schluss der Sitzung: $9^3/_4$ Uhr. Der Schriftführer: Dr. H. Erdmann.

Sitzung am 14. November 1889.

Anwesend: 25 Mitglieder.

Vorsitzender Herr Prof. Dr. Lüdecke.

Anfang $8^1/_2$ Uhr.

Herr stud. v. d. Borne wird als Mitglied aufgenommen, Herr stud. Hermann Stade (Hohenzollernstrasse 3) tritt als Theilnehmer dem Verein bei. Sodann wird beschlossen, dem naturwissenschaftlichen Verein in Bremen, der am 16. November seinen 25. Jahrestag begeht, sowie der naturforschenden Gesellschaft zu Emden (Prov. Hannover), welche am 29. December ihr 75jähriges Stiftungsfest feiert, in passender Weise ein Zeichen der Theilnahme zu senden.

Herr Rittmeister v. Haenlein aus Blankenburg legt aus seiner Sammlung eine reiche Suite Inoceramen aus der mittleren Kreide des nördl. Harzrandes vor, durch welche er nachweist, dass die Cripsiformen aus den Involuten des Emschers hervorgegangen und dieselben sich im Salzberg-Niveau verhältnissmässig rasch umgestaltet haben.

Als solche Umwandlungstypen werden neben dem flach und breit geformten, von G. Müller[1]) bestimmten Inoceramus Koeneni vom Löhofsberg bei Quedlinburg noch einige weitere neue Charakterformen von demselben Fundpunkte erläutert, welche durch ihre Rückbildung zur Gleichschaligkeit zur Genüge darthun, dass die Emscherperiode abgethan und die pp. Individuen sich in ihrer neuen Eigenart einer anderen Zeitepoche zuwenden. —

Zu Ehren des Herrn Prof. Freih. von Fritsch und des Herrn Prof. Dames belegt Herr von Haenlein zwei dieser neuen Grundtypen mit deren Namen als Inoceramus Fritschii

---

1) Jahrbuch d. Kgl. Preuss. geol. Landesanstalt 1887, p. 372 u. ff. „Müller Beiträge".

n. sp. und I. Damesi n. sp., von welchen erstere Form im Gegensatz zu I. Koeneni G. Müll. schlank und cylindrisch, die andere dagegen zum Unterschiede von I. Koeneni und I. Fritschii mehr kugelig und mit stark entwickelten und vortretenden Wirbeln ausgebildet ist. —

Eine fernere Form, welche sich von dem involuten Charakter noch mehr entfernt und zur scharfkantigen Berippung auch der linken Klappe übergeht, wird mit dem Namen I. varius n. sp. belegt, mit dem Hinzufügen, dass derselbe dem I. Kleini G. Müller von dieser Reihe am nächsten steht, indem letzterer bereits flachklappig sei.

Als I. complanatus n. sp. wird eine oft fälschlich als I. Cripsi Mantel aufgefasste, abgeplattete, im Salzberg an der Altenburg öfters vorkommende Form neu bestimmt.

Aus den unteren Bänken des Subhercyn-Quaders von Derenburg werden I. impressus d'Orb., sowie auch dickleibige Cripsiformen mit pp. Abstufungen vorgelegt.

Die oberen Crednerienschichten im Quader des Heidelberges werden durch einige bis jetzt auch noch neue Cripsiformen mit linksseitig gebogenem hinteren Schalenrande charakterisirt und als I. flexuosus n. sp. präsentirt.

Das demnächst überlagernde Heimburggestein führt aus dieser Gruppe ferner neben I. regularis d'Orb. und I. cf. angulatus d'Orb. noch eine weitere neue Cripsiform, deren Schalenhälften beide plötzlich in ihrem Wachsthum fast involut umbiegen; diese ebenfalls durch eine dicke Form begleitete Art wird als I. curvatus n. sp. bestimmt.

Die ganze Entwicklungsreihe dieser Leitmuscheln erscheint durch ihre fortlaufend zusammenhängenden Charaktermerkmale so eng mit einander verbunden, dass eine Lücke in derselben durch einen eventl. fehlenden Horizont, den Salzberg an der Altenburg nicht wahrzunehmen ist, und somit der Löhofsberghorizont wie nach Ewald dem Salzbergniveau noch ferner zugerechnet werden muss, und dies auch umsomehr, als petrographisch wie faunistisch nur geringe und unwesentliche Unterschiede zwischen beiden Fundpunkten bestehen.

Zum Schluss bespricht Herr v. Haenlein noch eine Muschel, welche Herr Lehrer Kloeber in Quedlinburg am Löhof neu aufgefunden und welche mehrfach abweichend von Mytilus Neptuni Goldfuss als Mytilus Kloeberi n. sp. bestimmt wird. Genauere Beschreibungen und Abbildungen werden in Aussicht gestellt. —

Herr Dr. v. Schlechtendal legt zwei Arbeiten von Dr. A. Nalepa über „Anatomie der Phytopten“ vor, erschienen in den Abhandlungen der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien. In der Einleitung giebt der Verfasser eine Uebersicht

über die zoologische Literatur, sodann schildert er die Körperbeschaffenheit der Phytopten; er theilt dieselben in zwei Abtheilungen: solche mit walzenförmigem Körper und solche mit mit abgeflachtem Körper; sowohl die Lebensweise als Metamorphose bespricht er; im Schluss erörtert er die Systematik. Die zweite Arbeit wendet sich den Arten zu. Die Abbildungen sind von der künstlerisch geübten Hand des Verfassers selbst ausgeführt.

Herr Dr. Teuchert zeigt einen interessanten Vorlesungsversuch zur Theorie der Mischung von Flüssigkeiten verschiedenen spec. Gewichts.

Zum Schluss spricht Herr Prof. Lüdecke über die isotrimorphe Gruppe des Mesotyps.

Schluss der Sitzung $10^1/_4$ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 21. November 1889.

Anwesend 14 Mitglieder.

Vorsitzender Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang $8^3/_4$ Uhr.

Der Vorsitzende, Herr Prof. v. Fritsch, brachte zunächst einen Brief des Herrn Prof. Dr. Garcke in Berlin zur Kenntniss, worin dieser dem Vereine für die Glückwünsche zum 70. Geburtstage dankt.

Weiter verlas der Vorsitzende einen Brief des jetzt in Brasilien weilenden Mitgliedes Dr. Wohltmann. Dieser Brief, welcher am 3. Oktober in Joinville (Donna Francisca, Provinz Santa Katharina) verfasst ist und später in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden soll, enthält eine sehr interessante Beschreibung der Muschelberge an der brasilianischen Küste und ist durch eine Karte, sowie eine Photographie erläutert. Verfasser dieses Schreibens beabsichtigt mit reichen Naturaliensammlungen für hiesige Universitäts-Institute am 15. December die Heimreise anzutreten.

Schliesslich legte der Vorsitzende das von der Herzoglich technischen Hochschule zu Braunschweig herausgegebene Werk: Die Hermannshöhle bei Rübeland von Prof. Dr. Kloos und Prof. Dr. Müller, vor. Dasselbe enthält eine Anzahl photographischer Aufnahmen der interessantesten Theile der Höhle und stellt eine sehr verdienstvolle Arbeit dar.

In der Besprechung dieses interessanten Gegenstandes bemerkte Herr Goldfuss, dass er Erdproben aus der Hermannshöhle auf Höhlenconchylien untersucht, von solchen aber keine Spur gefunden habe.

Derselbe Redner beantwortete sodann eine früher aus der Versammlung an ihn gerichtete Frage, ob Schneckenhäuser immer „rechts“ gewunden seien, dahin, dass der überwiegende Theil aller Land- und Seeconchylien rechts gewunden sei. Indessen gäbe es auch Gattungen mit nur links gewundenen Spezies, und solche mit theils rechts, theils links gewundenen Spezies. Fälle, in denen, wie z. B. bei der Weinbergschnecke, eine rechts gewundene Spezies vereinzelt auch links gewundene Exemplare aufweist, seien Abnormitäten.

Das Gesagte wurde durch Vorlegung verschiedener Conchylien erläutert.

Zum Schlusse knüpfte Herr Fabrikbesitzer Huth an den eingangs der Sitzung verlesenen Wohltmann'schen Bericht aus Brasilien einige interessante Reiseerinnerungen aus Florida, wo sich ebenfalls Muschelberge befinden.

Der Schriftführer:
Dr. Baumert.

Sitzung am 28. November 1889.

Anwesend 18 Mitglieder.

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang $8^1/_2$ Uhr.

Zum Beginn der Sitzung gedachte der Vorsitzende, Herr Prof. v. Fritsch, des grossen Verlustes, welchen unsere Stadt und Universität durch den Tod des Geh. Medicinalrath Prof. Dr. v. Volkmann erlitten. Die Versammelten erhoben sich zu Ehren des Verstorbenen von ihren Plätzen.

Die wissenschaftlichen Verhandlungen einleitend, erläuterte Herr Dr. Heyer auf Grund einer Anfrage des Herrn Lehrer Bier die für das Pflanzenwachsthum ausserordentlich günstigen Bedingungen der Rieselfelder z. B. bei Berlin. Auch der reichen Erträge der Diemitzer Aecker wurde bei dieser Gelegenheit gedacht.

Herr Dr. Riehm sprach alsdann über photographische Aufnahmen bei künstlichem Lichte mit besonderer Rücksicht auf die photographischen Aufnahmen der inneren Theile der Hermannshöhle bei Rübeland.

Als Lichtquellen kommen in solchen Fällen in Betracht das elektrische und das Magnesium-Licht; letzteres wird erzeugt durch Abbrennen von Magnesiumband, besser aber durch Entzündung von sog. Blitzpulver, d. h. eines Gemisches von Magnesiumpulver mit sauerstoffreichen Substanzen. Das in der Hermannshöhle benutzte Blitzpulver bestand z. B. aus Magnesiumpulver, chlorsaurem und überchlorsaurem Kalium und wurd- durch eine von Prof. Müller in Braunschweig konstruirte pneue

matische Vorrichtung, welche Redner genauer erläuterte, entzündet. In nächster Sitzung gedenkt der Vortragende eine photographische Momentaufnahme mit Hilfe von Magnesiumblitzpulver auszuführen.

Nachdem weiterhin Herr Prof. Luedecke das zum Messen von Krystallen dienende Wollaston'sche Reflexionsgoniometer mit den früher und neuerdings durch Mallard daran angebrachten Verbesserungen durch Zeichnungen erläutert hatte, sprach der Vorsitzende, Herr Prof. v. Fritsch, über die Braunkohlen- bezw. Schweelkohlenbildungen unserer Gegend.

Den bisher giltigen Annahmen, dass diese Kohlenbildungen durch Bodenbewegungen entstanden oder dass sie als die Reste von an Ort und Stelle gewachsenen Pflanzen anzusehen sind, stellte der Vortragende eine neue, von ihm bereits auf dem Bergmannstage vertretene Auffassung gegenüber, nach welcher die Schweelkohle durch Anschwemmung harziger Pflanzen entstand, also einen Absatz aus Wasser darstellt. Dass die an der Schweelkohlenbildung betheiligten Pflanzen fetthaltige Wasserpflanzen (Wassernüsse, Trapa) sind, worauf Herr Dr. Karl Müller in der Zeitschrift „Natur" aufmerksam gemacht hat, glaubt der Vortragende nicht und begründet seine bezügliche Ansicht näher.

An der Besprechung dieses Gegenstandes betheiligten sich die Herren Oberst a. D. v. Borries, Prof. Luedecke, Privatdocent Dr. Ule und Apotheker Zwanziger.

Zum Schluss wies Herr Markscheider Hübner auf neue, von ihm kürzlich erbohrte Kohlenfunde und die dabei bemerkten eigenthümlichen Lagerungsverhältnisse hin.

Schluss der Sitzung $10^1/_4$ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. Baumert.

Literatur.

W. J. van Bebber, Lehrbuch der Meteorologie für Studirende und zum Gebrauche in der Praxis. Stuttgart, Ferdinand Enke, 1890.

Bis vor Kurzem war das Buch, durch welches sich der Laie über die Grundlehren der Meteorologie unterrichten konnte, der von dem schwedischen Gelehrten Mohn verfasste Grundriss der Meteorologie, dessen allzu populäre Haltung jedoch für ein tieferes Studium nicht ausreichte. Ein Werk nun, welches in allgemein verständlicher Sprache und ohne Eingehen auf höhere Mathematik dem Gebildeten doch in wissenschaftlicher Form die Lehren der Witterungskunde zugänglich machen sollte, suchte der Verfasser des vorliegenden Buches zu schaffen. van Bebber

hat bereits vor einigen Jahren dem lernbegierigen Publikum durch die Herausgabe seines Lehrbuches der ausübenden Witterungskunde einen tieferen Blick in die eigenartige Entwickelung der meteorologischen Erkenntniss im Laufe der Geschichte eröffnet; heute hat er dem Laien ein klares Bild auch von dem gegenwärtigen Stand dieser Wissenschaft gezeigt. Scharf hat der Verfasser alles Hypothetische, vielfach aus früheren Zeiten uns Ueberkommene von der Behandlung ausgeschlossen. Alle jene Behauptungen, welche die Vorgänge in unserer Atmosphäre kosmischen Einflüssen zuschreiben wollen, sind demgemäss als wissenschaftlich nicht begründet unberücksichtigt geblieben. Durch dieses entschiedene Vorgehen gegen solche häufig nur der Willkür entsprossene Hypothesen erweist er der Wissenschaft einen grossen Dienst, schützt aber auch den Laien vor Irrthümern, die nur zu leicht nachtheilige Folgen haben können. Besonders werthvoll wird das neue Lehrbuch durch die zahlreich beigefügten Tabellen, die den Leser selbst in den Stand setzen, die ausgesprochenen Sätze zu finden und zu prüfen. Dieser Umstand, sowie das unverhohlene Hinweisen auf alles Lückenhafte in der meteorologischen Kenntniss machen das Studium des Buches sehr anregend. Wenn der Verfasser weiter auf die praktische Meteorologie überall eingehend Rücksicht genommen hat und er besonders ein richtiges Verständniss der Wetterkarten herbeizuführen bestrebt war, so wird der Leser aus dem Buche auch für das tägliche Leben Nutzen ziehen können. Die klimatologischen Erscheinungen erfahren ebenfalls eine hinreichende Beachtung. Das Buch ist eben in jeder Weise dem lernbegierigen Laien zu empfehlen. Es bildet aber auch für den Studirenden der Mathematik ein geeignetes Lehrbuch, für den Lehrer einen zweckmässigen Leitfaden bei dem Unterricht, für den Fachmann endlich ein reichhaltiges Nachschlagewerk.

W. Ule.

Diesterweg's Populäre Himmelskunde und mathematische Geographie. 11. Aufl. Neu bearbeitet von Dr. M. Wilhelm Meyer unter Mitwirkung von Prof. Dr. B. Schwalbe. Berlin, Emil Goldschmidt, 1889.

Die Diesterweg'sche Himmelskunde bedarf einer besondern Empfehlung gewiss nicht mehr. Die 11. Auflage, welche das Buch erlebt, spricht hinreichend für den Werth desselben. Und doch glauben wir, auf das neue Erscheinen des vielgerühmten Werkes besonders aufmerksam machen zu müssen, weil es in seiner neuen Gestalt aus der Feder zweier Männer hervorgegangen ist, von denen Jeder auf seinem Gebiete Bedeutendes geleistet hat. Dr. M. Wilhelm Meyer, der Direktor der Gesellschaft Urania, hat durch seine vortrefflichen, populär gehaltenen

astronomischen Schriften sich längst Achtung und Verehrung unter der gebildeten Laienwelt erworben und Professor Dr. B. Schwalbe, der Direktor des Dorotheenstädtischen Realgymnasiums zu Berlin, ist als Pädagoge und vor allem als Vorkämpfer für die Erweiterung des naturwissenschaftlichen Unterrichts hinlänglich bekannt. Aus dem Bündniss zweier so bewährter Männer wird die Bearbeitung eines Buches, das bei echter Wissenschaftlichkeit auch den Anforderungen der Pädagogik genügen will, nur Gewinn ziehen. Mit Recht haben die beiden Bearbeiter, soweit es anging, sich ganz an die Art und Weise der Stoffbehandlung Diesterwegs gehalten. Denn darin steht jener grosse Schulmann noch heute unübertroffen da. Nicht ein blosses Unterhaltungsbuch wollte Diesterweg schaffen, sondern ein Buch, das für das Dargestellte auch die Beweise bringt, damit der Aufbau des Weltalls wirklich verstanden und begriffen werde. Gerade durch die eigenartige Methode der Behandlung des Lehrstoffes wird aber das Buch besonders für den Lehrer empfehlenswerth; hier wird er nicht nur mancherlei Anregung für den eigenen Unterricht erhalten, sondern er wird auch geradezu die Wege gewiesen bekommen, auf denen er seine Schüler zur Erkenntniss der Himmelserscheinungen führen soll. Dabei kann aber auch der Schüler selbständig, sowie jeder wissbegierige Laie das Buch zu seiner Belehrung benutzen; die Beschränkung in der Anwendung mathematischer Beweismittel macht es Jedermanns Verständniss zugänglich. Wenn endlich dem Fortschritt der Zeit entsprechend dem Werk in der neuen Auflage noch eine nicht unbeträchtliche Zahl von bildlichen Darstellungen beigefügt ist, so ist dadurch der Werth desselben nur noch erhöht worden, noch dazu, da diese Beilagen in vortrefflicher und sorgfältigster Weise ausgeführt sind.

Auf den Inhalt gehen wir, da das Buch noch nicht vollständig vorliegt, nicht näher ein. Die Anordnung des Stoffes ist dieselbe geblieben. Auch hierin zeigt sich das pädagogische Geschick Diesterwegs, der den Stoff so aneinanderreiht, wie er in dem denkenden Menschen sich entwickeln muss, indem er von dem, was wir sehen, ausgehend erst allmählich den Lernenden in die dem Auge verborgenen Gesetze der Himmelserscheinungen einführt. Es ist gewiss eine treffliche Aufgabe, die sich Diesterweg gestellt hatte und welche die jetzigen Bearbeiter von neuem übernommen haben, durch ein zweckmässiges und geeignetes Lehrbuch der Menschheit den Einblick in eines der reizvollsten Gebiete der Natur zu öffnen und dadurch zur Hebung der Bildung beizutragen. Denn der gestirnte Himmel mit seinen ewig unabänderlichen Gesetzen regt zum Nachdenken an, flösst Ehrfurcht und Bewunderung vor der Erhabenheit der Natur ein und läutert Herz und Gemüth. Dass das Buch in diesem Sinne er-

ziehend und bildend wirken möge, dazu wünschen wir ihm einen recht grossen Leserkreis.

W. Ule.

Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen, Handelsprodukten, Luft, Boden, Wasser, bei bacteriologischen Untersuchungen, sowie in der gerichtlichen und Harnanalyse. Ein Lehrbuch für Chemiker, Apotheker und Gesundheitsbeamte von Dr. Fritz Elsner. Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. (Hamburg und Leipzig, Leop. Voss, 1889.) Preis 9 Mk.

Dieses Buch erschien zum ersten Male 1880 unter dem Titel „Die Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers" und liegt gegenwärtig bereits in 4. Auflage vor: ein Beweis für die günstige Aufnahme, die dieses Buch namentlich in den Kreisen der praktisch thätigen Fachgenossen gefunden hat.

Die kürzlich ausgegebene vierte Auflage ist nicht nur räumlich (um 10 Bogen) erweitert, sondern auch inhaltlich verbessert; neu hinzugekommen ist ein Abschnitt über gerichtliche Chemie (Ermittelung von Giften nach Otto) und ein solcher über Harnanalyse.

In der allgemeinen Einleitung, welche von der Qualifikation und Stellung des Chemikers dem Gerichte, der Polizei und dem Publikum gegenüber handelt, begegnen wir noch dem, aus dem Titel des Buches jetzt glücklicher Weise verbannten „Nahrungsmittel-Chemiker"; derselbe musste, besonders im Hinblick auf den erweiterten Inhalt des Buches, füglich auch in der Einleitung durch den „Gerichts- und Polizei-Chemiker" ersetzt werden.

Der erste Theil des in Rede stehenden Werkes beschäftigt sich in ausführlicher Weise mit der Untersuchung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen unter steter Berücksichtigung der Gesetzgebung; der zweite Theil ist den „Hygieinischen Untersuchungen" mit sachgemässer Hinzuziehung der dem Chemiker zugänglichen bacteriologischen Methoden gewidmet.

Hieran schliessen sich die beiden bereits oben erwähnten Abschnitte betreffend die gerichtliche Chemie und die Harnanalyse.

Anhangsweise ist manches für öffentliche Chemiker und gerichtliche Experten sonst Wissenswerthe beigefügt, z. B. Laboratoriumseinrichtung, Honorartarife und Gesetze, soweit diese nicht schon gelegentlich im Texte angeführt worden sind.

Ein ausführliches Register erleichtert den Gebrauch des ungemein inhaltreichen und mit Literaturcitaten versehenen Werkes, welches nicht weiter besonders empfohlen zu werden braucht

und sich auch in der neuen Auflage immer mehr Freunde erwerben wird.

Halle a/S. G. Baumert.

P. Goerz, Ausführliche Anleitung zur Herstellung von Photographien für Liebhaber. Berlin, Rob. Oppenheim. Mit 38 Holzschnitten.

Seit der Einführung der Trockenplatten in die Photographie hat sich der Kreis der Amateure bedeutend erweitert und damit haben sich ganz neue Industriezweige, welche einerseits Trockenplatten, andrerseits die zur Aufnahme und Entwicklung der Bilder nöthigen Apparate liefern, ausgebildet. Es ist deshalb auch kein müssiges Unternehmen, eine ausführliche Anleitung für Herstellung der Photographien für Liebhaber zu schreiben, besonders da die Gebrauchsanweisungen, welche die Fabrikanten ihren Apparaten beigeben, gewöhnlich zu kurz sind, um den Laien genügend zu orientiren und andrerseits der Laie sich nur schwer dazu entschliesst, grössere Lehrbücher dieses Faches durchzuarbeiten.

Nach einer historischen Einleitung bringt der Verfasser Allgemeines über photographische Apparate, sodann bespricht er die Objective, die photographische Technik und die Herstellung der Trockenplatten.

In der Folge bringt er die Anleitung zur Herstellung der gewöhnlichen Negative und der Negative auf biegsamer Unterlage (Negativ-Papier und Celluloidplatten); nun beleuchtet er die orthochromatischen Platten, um endlich den Positivprocess ausführlich zu erörtern.

Ueberall sind Winke für die Praxis eingestreut, so dass der Laie bei Anwendung der vorliegenden Anleitung wohl nur selten fehl gehen kann. Zum Schluss giebt der Autor dann noch eine Anleitung zur Herstellung von Vergrösserungen.

Die Ausstattung ist lobenswerth.

Halle, Saale. Luedecke.

Allgemein-verständliche naturwissenschaftliche Abhandlungen. (Separ. aus der Naturw. Wochenschrift.) Heft 3. Kraepelin, Die Bedeutung der naturhistorischen, insonderheit der zoologischen Museen. Preis 50 Pfennige.

Da Kraepelin's Ideen über die Umbildung der zoologischen Museen, die er zwar in Hamburg als jetziger Direktor in die Praxis übersetzen wird, noch lange Zeit gebrauchen werden, um überall lebenskräftig sich zu verbreiten — was sehr zu hoffen steht — so war es auch ganz in der Ordnung, dass ein Sonder-

abdruck dieses Aufsatzes den Interessenten hier zugänglich gemacht wurde. Kraepelin wendet sich bekanntlich ebenso sehr gegen den Ballast, der in vielen Museen unnütz mitgeschleppt wird, als gegen die Art und Weise der Aufstellung, die gewöhnlich weder dem wissenschaftlichen Arbeiter, noch dem Belehrung suchenden Publikum genügen kann. Im Einklang mit Moebius' und Dewitz' früheren Anregungen will er drei Arten von naturhistorischen Museen unterschieden wissen: die Universitätslehrsammlungen, welche nicht die Aufstapelung von allen möglichen Specialitäten anstreben und nicht auf das gesammte Material, sondern auf eine Uebersicht des Wesentlichen bedacht sein sollen, die grossen Centralmuseen, welche möglichste Vollständigkeit bieten sollen, als Grundlage für wissenschaftliche Detailarbeiten (in ihnen sollen die umfangreichsten Schätze magazinirt werden) und die Schaumuseen, die vernünftige biologische Zusammenstellungen, Uebersichten über nützliche und schädliche Thiere, über die einheimische Fauna und dergl. enthalten sollen. Diese Aufgaben sind hauptsächlich von den Provinzialmuseen zu lösen, welche auf die Höhe der Kunst- und Gemäldegallerien zu heben sind. Sie sind es hauptsächlich, und ihrer ist eine grosse Zahl, auch in kleineren Städten, die sich Kraepelin's Winke zu nutze machen sollten. Alle, die mit öffentlichen Sammlungen zweiten und dritten Ranges irgendwie zu thun haben, mögen Kraepelin's Aufsatz nicht übersehen!

Simroth.

Krass und Landois, Das Mineralreich in Wort und Bild für den Schulunterricht in der Naturgeschichte, mit 87 Abbildungen. 4. Auflage. Freiburg im Br., Herdersche Verlagsbuchhandlung. 1889. 1,40 Mk.

Das Buch erscheint bereits in 4. Auflage, hat sich also wohl bereits einen ausgedehnten Leserkreis erobert und dies ist auch ganz natürlich, indem sowohl der Lehrstoff sorgfältig ausgewählt ist, als auch die Anordnung und Darstellung desselben als mustergiltig von vielen Seiten anerkannt ist. Bei der Anordnung desselben ist entsprechend der Ansicht der meisten Mineralogen das chemische Mineralsystem zum Grunde gelegt; bei der Abhandlung der einzelnen Mineralien wird gewöhnlich an bekannte Verwendung des betreffenden Körpers im menschlichen Leben angeknüpft und ausgehend von bekannten Thatsachen die Eigenschaften des Stoffs näher erörtert, so dass hierdurch das nähere Verständniss auf die leichteste Weise gefördert wird; die Abbildungen sowie die Ausstattung sind wie bekannt auf der Höhe der Zeit.

Halle, Saale. Luedecke.

H. Baumhauer, Das Reich der Krystalle für jeden Freund der Natur, insbesodere für Mineraliensammler leichtfasslich dargestellt, mit 281, darunter vielen nach der Natur gezeichneten Abbildungen. Leipzig, Verlag W. Engelmann. 1889.

Wie oft begegnet man bei Freunden der Natur, welche sonst auf dem Gebiete der Botanik und Zoologie ein sehr reges Interesse zeigen, und welche sich oft bedeutende Kenntnisse auf diesen Gebieten angeeignet haben, einer starken Unkenntniss auf dem Gebiete der Mineralogie; dies liegt vielfach daran, dass die einfachen frei auskrystallisirten Mineralien nicht so leicht an der Erdoberfläche gefunden werden und dem Beobachter hier vielfach theils complicirter zusammengesetzte, theils dichte Felsarten entgegen treten, anderntheils aber auch daran, dass sich die Lehrbücher auf zu abstrakten mathematischen Standpunkt stellen. Der Verfasser hat es in dem vorliegenden Werke versucht, dem abzuhelfen: in populärer Form, an der Hand guter, z. Th. von ihm selbst nach der Natur gezeichneter Abbildungen will er dem Leser den Gegenstand näher rücken. Er definirt in der Einleitung den Begriff der Krystalle, die Bildung und das Wachsthum derselben, geht dann zu den allgemeinen krystallographischen Verhältnissen und den chemischen und physikalischen allgemeinen Eigenschaften über. Nach einer kurzen Schilderung des Vorkommens der Minerale erörtert er sodann die 6 Krystallsysteme und reiht an dieselbe eine Besprechung der darin krystallisirenden hauptsächlichsten Substanzen. Am Ende bringt er die Millerschen Symbole, Goniometer und eine Uebersicht der Gesteine.

Das Werk ist recht klar geschrieben, die Materie ist mit vielem Geschick ausgewählt, die Figuren gut gerathen, endlich ist die Ausstattung des Namens des Verlegers durchaus würdig; wir sind daher überzeugt, dass das Buch sich seinen Leserkreis schaffen wird.

Halle, Saale. Luedecke.

P. Groth, Tabellarische Uebersicht der Mineralien nach ihren krystallographisch-chemischen Beziehungen geordnet. 3. vollständig neu bearbeitete Auflage. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.

Seit dem Erscheinen der 2. Auflage der tabellarischen Uebersicht der Mineralien sind 7 Jahre vergangen, ein langer Zeitraum für die in so stürmischer Entwickelung begriffene Wissenschaft. In beiden Auflagen sind die Mineralien gleichartig angeordnet, nach chemisch-krystallographischen Gesichtspunkten von den Elementen fortschreitend zu den Schwefel-, Sauerstoff- und Haloidverbindungen; dann folgt die Gruppe der Sauerstoffsalze

nach der Basicität der Säuren, von welchen sich die Salze ableiten, geordnet; auch hier die einfacheren zuerst und am Schluss die complicirteren. Das Ende des Werkes bilden die Kohlenstoffverbindungen.

Grosse Veränderungen in der Reihenfolge, soweit dieselben nicht durch neue Forschungen sich von selbst regelten, hat der Verfasser in der Hauptanordnung nicht vorgenommen; nur die Oxydverbindungen des Mangans hat er z. Th. als manganigsaure Salze in die Reihe der Sauerstoffsalze, die Skapolithmineralien hinter die Feldspathe gesetzt und endlich die titansauren Salze unter die Silikate vertheilt.

Eine Fülle neuer Gesichtspunkte und neuen Stoffes ist in dem Werke verarbeitet worden. Die grosse Reihe neuer Mineralien, welche von nordamerikanischen und schwedischen Forschern im letzten Jahrzehnt aufgefunden worden sind, haben viele Lücken, welche das System bis dahin zeigte, ausgefüllt. Besonderes Interesse hat die Uebersicht noch dadurch bei Fachleuten erweckt, dass in derselben bereits Forschungen verwebt worden sind, welche nur dem Redakteur der Zeitschrift für Krystallographie und dem Autor Brögger bekannt waren und welche als 16. Band der Zeitschrift der Krystallographie erst erscheinen werden. Es sind dies die Forschungen Bröggers, welche die Mineralien der südnorwegischen Syenitpegmatitgänge behandeln: hierher gehört z. B. der Hambergit $BO^3Be(BeOH)$ (rhombisch), das Nordenskiöldin $SnO^4(BO)^2Ca$ (hexagonal-rhomboëdrisch) etc.; auch typische monokline Natrolithe, auf welche der Referent schon früher hingewiesen, hat Brögger dort aufgefunden. Neben der Ausfüllung der Lücken kommt in der neuen Auflage der Fortschritt, welchen die chemische Kenntniss verschiedener Mineralgruppen neuerdings gemacht hat, ausgiebig zur Geltung; wir verweisen nur auf die neuen Formeln des Turmalins auf Grund der Analysen von Riggs und Jannasch, sowie auf die neue Formel des Axinits, auf die neuen Forschungen Clarkes an den Glimmern etc.

Die Formeln der einzelnen Verbindungen sind so ausgeschrieben, dass zuerst das Säureradial gegeben wird und dann die Metalle, welche sie enthalten, eine Schreibweise, wodurch die Uebersichtlichkeit wesentlich erhöht wird. Eine grosse Menge Varietätennamen und Synonyme hat der Verfasser aufgenommen, wodurch die Brauchbarkeit des Buches, wenn es als Grundlage bei Aufstellung von Sammlungen benutzt werden soll, wesentlich gegen die früheren Auflagen gewonnen hat. Eine Empfehlung bedarf ein Werk aus der Feder eines so hervorragenden Forschers nicht; die Ausstattung ist durchaus des Verlegers würdig.

Halle, Saale. Luedecke.

Erläuterungen zur geologischen Specialkarte des Königreichs Sachsen von H. Credner. Section Rosenthal-Hoher Schneeberg von F. Schalch.

Das auf Section Rosenthal-Hoher Schneeberg dargestellte Terrain gehört fast ausschliesslich der Quadersandsteinformation der sächsischen Schweiz an, unter welcher nur in der Südwestecke der Section und längs deren Westrand ältere Gesteine und zwar theils Gneisse, theils Glieder der Phyllitformation, theils Granit in ganz untergeordneter Verbreitung hervortreten. Schon in der gesammten Oberflächenconfiguration macht sich dieser Aufbau in augenfälliger Weise bemerkbar. Durch die von der horizontalen Lage im Allgemeinen nur wenig abweichende, sehr geringfügige Schichtenneigung der regelmässig über einander abgelagerten Sandsteinbänke wird dem Gebiete der Charakter eines ausgesprochenen Tafelgebirges aufgeprägt. Dem im Grossen und Ganzen nach Norden gerichteten Einfallen der Schichten entsprechend, lässt sich die Oberflächengestaltung in ihren Grundzügen auf eine wenig geneigte schiefe Ebene zurückführen, welche am Nordrande der Section eine Höhe von durchschnittlich 350 m besitzt, von da aus gegen Süden schwach ansteigt, um am Hohen Schneeberg nahe der Südgrenze der Karte eine Maximalerhebung von 717 m zu erreichen. Während von hier aus die Oberflächenneigung gegen Norden hin eine ganz allmähliche und gleichmässige ist, schliesst das Plateau auf seiner Südseite mit einem mächtigen Steilrand ab und erleidet hierdurch eine plötzliche Unterbrechung seines weiteren Verlaufes. Das ganze, weiter südlich sich anschliessende Gebiet hat eine in geologischer Hinsicht vollständig abweichende Zusammensetzung und davon abhängige Configuration; das vorwiegend aus jüngeren (tertiären) Eruptivgesteinen gebildete böhmische Mittelgebirge nimmt hier seinen Anfang. Beide Gebiete werden durch eine der erzgebirgischen Richtung folgende gewaltige Bruchzone von einander getrennt und sind in tektonischer Hinsicht vollständig von einander verschieden. Durch zahlreiche in das Sandsteinplateau eingeschnittene grössere und kleine Wasserläufe ist dessen im Allgemeinen gegen Nord gewendete Abdachung auf mannichfaltige Weise modificirt und gegliedert worden, wodurch indessen der tektonisch einheitliche Aufbau des ganzen Gebietes nur um so deutlicher zum Ausdruck gelangt. Die Mehrzahl dieser Gewässer besitzt der Neigung des Terrains zufolge einen im Grossen und Ganzen von Süd nach Nord gerichteten Verlauf, nur das Thal des Cunnersbaches zwischen Cunnersdorf und der Einmündung in die Birla macht von dieser Regel eine bemerkenswerthe Ausnahme. Die bereits am jenseitigen Abhang zwischen Tyssa und dem Fällenbachthal entspringenden, übrigens sehr unbedeutenden Wasserläufe

fliessen nach Süden hin dem Eulauer Bach zu, während auf der Nordseite der Wasserscheide die Birla als Hauptabzugscanal der dortigen Gewässer dient. Nur die nahe dem Westrande der Karte entspringenden Bäche von Langenhennersdorf und Buchenhain wenden sich in nordwestlicher Richtung dem Markersbach zu, während der den östlichen Theil der Section entwässernde Krippenbach mit seinen Zuflüssen bei Krippen sich direkt in die Elbe ergiesst. Weitaus der grösste Theil von Section Rosenthal ist von zusammenhängenden Waldbeständen bedeckt. Nur in der Nähe der Ortschaften dienen grössere oder kleine nicht bewaldete Areale den verschiedenen Zweigen der Landwirthschaft. Dies ist namentlich in der nördlichen Hälfte der Section, also in der Umgebung der Dörfer Raum, Bahra, Langenhennersdorf, Hermsdorf, Rosenthal, Reichstein, Cunnersdorf und Papstdorf der Fall, wo der sonst sterile Quadersandsteinboden durch eine mehr oder weniger mächtige Lehmbedeckung productiver wird und gleichzeitig die klimatischen Verhältnisse in Folge geringerer Höhenlage sich günstiger gestalten. Von bemerkenswerthen topographischen Orientirungspunkten, welche in die eben kurz skizzirten Verhältnisse des Terrains einen günstigen Einblick gestatten, sind besonders hervorzuheben: der Hohe Schneeberg, die Tyssaer Wände, der Wolfstein bei Markersbach, die 427,2 Höhe bei Hermsdorf, mit neugebautem Aussichtsthurm, der Spitzberg und der Lampertstein bei Reichstein, der Spitze Stein, Müllerstein, Katzstein und Rothstein bei Cunnersdorf, der kleine Zschirnstein bei Kleingiesshübel, der Koppelsberg bei Papstdorf und der Pfaffenstein nordwestlich von Cunnersdorf. Am geologischen Aufbau von Section Rosenthal-Hoher Schneeberg betheiligt sich zunächst und zwar als Basis der ihm aufgelagerten Quaderformation ein von Gneissen und Phylliten, sowie von Granit gebildetes Grundgebirge. Die genannten Glieder desselben greifen von den westlich und südwestlich anstossenden Sectionen Berggiesshübel und Fürstenwalde her noch ein kleines Stück weit in die südwestliche Ecke der Karte über, um dann unter dem ihm discordant aufgelagerten Complex des Quadersandsteins zu verschwinden. Die Gneissformation ist ausschliesslich durch mittel- bis grobkörnig schuppige, zweiglimmerige Gneisse vertreten, welchen einige untergeordnete Einlagerungen von Amphiboliten eingeschaltet sind. Westlich von Neuhof wird der Gneiss von einigen Porphyrgängen durchsetzt, von denen sich zwei noch in das Gebiet von Section Rosenthal erstrecken. Der sich den Gneissen anschliessenden Phyllitformation gehören die Phyllite und Chloritgneisse der Umgebung von Buchenhain an. Sie werden auf ihrer nördlichen Seite durch den Markersbacher Granitit abgeschnitten, welch letzterer zwischen dem Wolfstein und dem Dorf Bahra noch mit einem schmalen Rande auf Section Rosenthal übergreift und die Chloritgneisse in Biotitgneisse umgewandelt

hat. Auf die Abraisonsfläche dieses Grundgebirges lagern sich die unteren Stufen der sächsisch-böhmischen oberen Kreideformation, also des Quadergebirges, ausserordentlich flach, fast schwebend auf. Sie repräsentiren das Cenoman und den grössten Theil des Turons. Der Tertiärzeit gehören einige Basaltvorkommnisse an. Unter den dem Schwemmlande zuzurechnenden Bildungen besitzen die auf dem Plateau bei Langenhennersdorf, Bahra, Brausenstein, Rosenthal, Reichstein und Papstdorf in wechselnder Mächtigkeit abgelagerten Lehme, ferner die bei Kleingiesshübel, sowie bei und unterhalb Cunnersdorf an den Thalgehängen aufgehäuften Flussschotter diluviales Alter, während die Sohlen der Haupt- und Nebenthäler, wie die kleineren Terraindepressionen von theils sandigen, theils lehmigen Ablagerungen eingenommen werden, welche als Alluvium auch gegenwärtig noch in der Entstehung und Weiterbildung begriffen sind. Am geologischen Aufbau von Section Rosenthal sind demnach folgende Formationen und Gesteine betheiligt: A. Das Grundgebirge. I. Die Gneissformation, II. Phyllitformation, III. Aeltere Eruptivgesteine; 1. Der Granit von Markersbach, 2. Quarzporphyre. B. Die Quaderformation. C. Jüngere Eruptivgesteine, Basalte. D. Das Schwemmland; 1. Alter Flussschotter, 2. Höhenlehm, Lösslehm und feinsandiger Gehängelehm, 3. Aliuvium der Bäche und kleineren Terraindepressionen.

Halle, Gebauer-Schwetschke'sche Buchdruckerei.

Literatur.

Anfragen wegen Aufnahme von **Aufsätzen** in diese Zeitschrift, von Mittheilungen für das Vereins-Correspondenzblatt und wegen Redactionsangelegenheiten bitten wir an **Professor Dr. O. Luedecke**, Halle-Saale, Zinksgarten 8 zu richten.

Halle a. S., Gebauer-Schwetschke'sche Buchdruckerei.

Zeitschrift

für

Naturwissenschaften.

Originalabhandlungen und Berichte.

Herausgegeben

im Auftrage des naturwissenschaftlichen Vereins

für Sachsen und Thüringen

von

Geh. Bergrath **Dunker**.
Freiherr **von Fritsch**, Prof. in Halle. Prof. Dr. **Garcke** in Berlin.
Prof. Dr. **Knoblauch**, Geh. Reg.-Rath,
Präsident der Leopoldinischen Academie der Naturforscher in Halle.
Geh. Rath Professor Dr. **Leuckart** in Leipzig.
Prof. Dr. **Luedecke** in Halle, Prof. Dr. **E. Schmidt** in Marburg
und Professor Dr. **Zopf** in Halle.

Der ganzen Reihe LXII. Band.
Vierte Folge. Achter Band.
Sechstes Heft.

Mit 1 Tafel.

Ausgabe für Vereinsmitglieder.

Halle a. S.
Verlag von Tausch & Grosse.
1889.

Preis pro Jahrgang (6 Hefte): 16 Mark.

Inhalt.

Originalaufsätze.

Berichte.

Krystallographische Beobachtungen an Arsenmolybdänsäuren und ihren Salzen.

Von

Robert Scheibe
in Berlin.

Hierzu Tafel IV.

Bei seinen Untersuchungen über die Arsenmolybdänsäuren und ihre Salze hat O. Pufahl[1]) eine Reihe von Körpern dargestellt, welche er mir zur krystallographischen Bearbeitung überliess. Die Ergebnisse derselben sind im Folgenden zusammengestellt. Die vorläufigen, kurzen, krystallographischen Angaben, welche Pufahl's Arbeit enthält, werden hierdurch erweitert und da, wo eingehendere Untersuchungen an geeignetem Material es gestatteten, ergänzt. — Der angeführten Arbeit sind die Angaben über die Darstellung der Körper entnommen. Letztere ist hier insoweit mitgetheilt worden, dass auch ohne die immerhin schwerer zugängliche Dissertation ein Bild derselben gewonnen werden kann.

Die Darstellung der freien Arsenmolybdänsäuren geschah nach einem Verfahren, welches in der Zersetzung von frisch dargestelltem normalen Baryummolybdat durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart der berechneten Menge der mit der Molybdänsäure zu vereinigenden Arsensäure besteht.

Behufs Darstellung der arsenmolybdänsauren Salze trägt man entweder die berechnete Menge der Oxyde oder

---

1) O. Pufahl: Ueber die Arsenmolybdänsäuren und ihre Salze. Dissertation der Universität Leipzig. 1888.

der Auslöschung des polarisirten Lichtes parallel zur Säulenkante.

Lässt man diese Krystalle 24 Stunden von der Mutterlauge bedeckt stehen, so gehen sie unter Aufnahme von Wasser und Salpetersäure in die oben beschriebenen rhomboëdrischen Krystalle der Säure $H^6As^2O^8 . 6MoO^3 + 15H^2O$ über.

Von den *Salzen der sechsbasischen farblosen Arsenmolybdänsäuren* wurden nur die sauren, welchen die allgemeine Formel $\overset{I}{R}{}^2$ (oder $\overset{II}{R}$) $H^4As^2O^8 . 6MoO^3 + xH^2O$ zukommt, in messbaren Krystallen erhalten.

Das Natriumsalz.

$Na^2H^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 10H^2O$.

Dieses Salz ist bereits von Debray[1]) dargestellt worden. Pufahl erhielt es durch Auflösen von Natriumcarbonat in gleichen Molekülen farbloser Arsenmolybdänsäure, Eindampfen der Lösung bis zur Krystallhaut und Abkühlung.

Krystallsystem: quadratisch.

Die farblosen, 1—3 mm grossen, würfelförmigen Krystalle zeigen ausser 0P(001), ∞P∞(100) nur noch untergeordnet ∞P(110). Sie sind optisch einaxig. Die Doppelbrechung ist positiv (+).

Das Kaliumsalz.

$K^2H^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 3H^2O$.

Die Darstellung entspricht der des Natriumsalzes. Nur bei langsamer Bildung entstehen Krystalle, welche farblos sind. Die Kleinheit der Individuen gestattete nur mikroskopische Untersuchung.

Krystallsystem: quadratisch.

Die Formen 0P(001) und ∞P(110), oder 0P(001), P(111) treten combinirt auf. Die Krystalle sind optisch einaxig.

---

1) Compt. rend. 1874. Bd. 78. 1408. — Jahresber. 1874, 282.

Das Lithiumsalz.

$Li^2H^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 12H^2O$.

Dem Natriumsalze entsprechend dargestellt. Die Krystalle sind farblos, bis 10 mm gross.

Krystallsystem: quadratisch.

Nur 0P (001), ∞P (110) wurde beobachtet. — Die Krystalle sind optisch einaxig, doch zeigen sich oft optische Anomalien; das schwarze Kreuz zerlegt sich dann in Hyperbeln.

Das Ammoniumsalz.

$(NH^4)^2H^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 2H^2O$.

Behufs der Darstellung[1]) wurde eine Lösung von Ammoniummolybdat in schwacher Salpetersäure mit der erforderlichen Menge Arsensäure anhaltend auf 50—60° C. erwärmt. Die Krystalle sind farblos, bis 3 mm gross, dicktaflig. Sie glänzen lebhaft.

Krystallsystem: quadratisch.

a : c = 1 : 1,0379.

Es wurde gewöhnlich nur 0P (001), P (111), einmal auch ∞P∞ (100) beobachtet.

Kante	Beobachtet	Berechnet
(111) : (11$\bar{1}$)	111° 29′	111° 28′
(111) : (001)	*124° 16′	—
(111) : (1$\bar{1}$1)	108° 20,5′	108° 29′
(111) : (100)	125° 45′	125° 45,5′

Die Gestalten kommen in den Winkeln den Formen O(111), ∞O∞ (100) des regulären Systems nahe.

Die Krystalle sind optisch einaxig und zeigen starke positive (+) Doppelbrechung.

Nach ∞P∞ (100) ist Blätterbruch vorhanden.

Das Calciumsalz.

$CaH^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 8H^2O$.

Die Darstellung entspricht der des Natriumsalzes. Die Krystalle sind 1—3 mm gross, farblos und glänzen stark.

---

1) Debray, a. a. O.

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0,967 : 1 : 0,747

Die Formen $\infty P \bar{\infty}(100)$, $\infty P \breve{\infty}(010)$, P (111) wurden beobachtet, deren Combination rhombendodekaëderähnliche Gestalten erzeugt.

Da die Krystalle krumme und gestreifte Flächen besassen, so schwankten trotz des starken Glanzes derselben die Winkel bedeutend.

Kante	Beobachtet	Berechnet
$(111):(1\bar{1}1)$	*118° 50′	—
$(111):(\bar{1}11)$	*116° 30′	—
(010) : (111)	120° 42′ i. Mittel	120° 35′
(100) : (111)	121° 10′ „	121° 45′

$\infty P \breve{\infty}(010)$ ist Ebene der optischen Axen.

Das Strontiumsalz $SrH^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 8H^2O$ und das Baryumsalz $BaH^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 8H^2O$ sind jedenfalls isomorph mit dem entsprechend zusammengesetzten Calciumsalze, dem sie in der Form gleichen. Die farblosen Krystalle beider Salze sind kaum 1 mm gross und wegen ihrer krummen Flächen zu entscheidenden Messungen nicht geeignet. In Gestalt und Winkeln stehen sie dem regulären Rhombendodekaëder nahe; sie sind aber doppeltbrechend. Für das Baryumsalz konnte durch optische Untersuchung festgestellt werden, dass es dem rhombischen Krystallsystem angehört.

Das Kupfersalz.

$CuH^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 15H^2O.$

Kupferacetat oder -nitrat wird mit Lösung der Arsenmolybdänsäure wiederholt abgedampft. Beim Abkühlen der heissgesättigten Lösung des entstandenen Salzes scheiden sich tafelförmige Krystalle von 1—2 mm Länge aus. Dieselben sehen im frischen Zustande lichtlasur- bis himmelblau aus und sind durchsichtig, trüben sich jedoch an der Luft sofort, werden weiss und matt und zu goniometrischen Messungen untauglich.

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0,788 : 1 : ?

Neben der vorherrschenden Gradendfläche 0P (001) tritt ∞P (110) und ein kleines, nicht näher bestimmbares P$\bar{\infty}$ (101) auf.

Unter dem Mikroskop wurde gemessen:

(110) : (1$\bar{1}$0) = 103° 30′ im Mittel.

Ebene der optischen Axen ist ∞P$\bar{\infty}$ (100). Axe c ist erste Mittellinie, um welche die Doppelbrechung positiv (+) ist. Dispersion $\varrho > v$. Die Grösse des optischen Axenwinkels beträgt etwa 50° in Luft.

Das Magnesiumsalz.

$MgH^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 11H^2O$.

Die Krystalle erreichen 10 mm Länge, 5 mm Dicke. Sie sind farblos.

Krystallsystem: monoklin.

a : b : c = 1,12856 : 1 : 1,03027

β = 59° 44′.

Beobachtet wurden die Gestalten a = ∞P$\bar{\infty}$ (100), b = ∞P$\breve{\infty}$ (010), c = 0P (001), m = ∞P (110), l = ∞P$\bar{2}$ (210), o = P ($\bar{1}$11), e = P∞ ($\bar{1}$01), x = $^{11}/_4$P$\bar{\infty}$ ($\bar{1}\bar{1}$.0.4). Fig. 2.

Davon herrschen a (100), b (010), c (001), e ($\bar{1}$01) vor und geben gute Bilder des Websky'schen Spaltes; die übrigen Flächen, von denen x ($\bar{1}\bar{1}$.0.4) nur einmal beobachtet wurde, sind stets schmal ausgebildet und geben weniger scharfe Reflexe des Signals.

Kante	Beobachtet	Berechnet
(100) : (001)	*120° 16′	—
(001) : ($\bar{1}$01)	124° 21′	124° 24′
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00)	*115° 20′	—
(100) : (1$\bar{1}$0)	135° 48′	135° 44′
(110) : (010)	*134° 16′	—
(0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}\bar{1}$)	132° 54′	132° 57,6′
(1$\bar{1}\bar{1}$) : (10$\bar{1}$)	137° 9′	137° 2,4′
(1$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$)	107° 52′	107° 50,6′
(100) : (010)	89° 59′	90° —′
(100) : (210)	154° 11′	154° 1′
(110) : (210)	161° 42′	161° 43′
(100) : (11$\bar{1}$)	108° 16′	108° 14,9′
(210) : (10$\bar{1}$)	112° 42′	112° 37,3′
(100) : (11.0.$\bar{4}$)	156° 57′	156° 42,6′

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene und bildet mit der Axe c einen Winkel von 6° im stumpfen Winkel β. Die Orthodiagonale ist erste Mittellinie und die Doppelbrechung um dieselbe negativ (—).

Das Mangansalz.

$MnH^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 11H^2O$.

Die bis 10 mm langen, dicken Krystalle sind farblos.

Krystallsystem: monoklin

$a : b : c = 1{,}12242 : 1 : 1{,}03199$

$\beta = 60^0\ 6'$.

Beobachtet wurden die Gestalten a = $\infty P \infty$ (100), b = $\infty P \grave{\infty}$ (010), c = 0P (001), e = $P \bar{\infty}$ ($\bar{1}$01), m = ∞P (110), o = P ($\bar{1}$11). Fig. 3. Die Flächen von m (110) und o (11$\bar{1}$) waren stets schmal, gaben auch weniger gute Bilder als die Flächen der anderen Formen.

Kante	Beobachtet	Berechnet
(100) : (001)	*119° 54′	—
(001) : ($\bar{1}$01)	*124° 12′	—
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00)	115° 54′	115° 54′
(100) : (1$\bar{1}$0)	135° 52′	135° 47′
(010) : (110)	*134° 13′	—
(0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}\bar{1}$)	132° 33′	132° 52,3′
(1$\bar{1}\bar{1}$) : (10$\bar{1}$)	137° 35′	137° 7,7′
(1$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$)	108° 15′	108° 14,6′
(100) : (010)	90° 5′	90° —′

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf $\infty P \grave{\infty}$ (010) und ist unter 10° gegen Axe c im stumpfen Winkel β geneigt. Die Doppelbrechung ist negativ (—) um die erste Mittellinie, welche senkrecht auf $\infty P \grave{\infty}$ (010) steht.

Das Zinksalz.

$ZnH^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 11H^2O$.

Farblose grosse Krystalle.

Krystallsystem: monoklin.
$a : b : c = 1 : ? : 0{,}91174$
$\beta = 60^0\ 31'$.

Es treten nur $a = \infty P \bar{\infty}\ (100)$, $b = \infty P \breve{\infty}\ (010)$, $c = 0P$ (001), $e = P \bar{\infty}\ (\bar{1}01)$ auf, etwa gleichwerthig ausgebildet. Fig. 4.

Kante	Beobachtet
$(100) : (001)$	*$119^0\ 29'$
$(001) : (\bar{1}01)$	*$124^0\ 47'$
$(\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	$115^0\ 44'$
$(100) : (010)$	$90^0\ 12'$

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene unter $8^1/_2{}^0$ gegen Axe c nach vorn oben geneigt.

Das Cadmiumsalz.

$CdH^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 11H^2O$.

Die Krystalle sind gross, farblos.

Krystallsystem: monoklin.
$a : b : c = 1 : ? : 0{,}91886$
$\beta = 60^0\ 16'$.

Beobachtet wurden nur $a = \infty P \bar{\infty}\ (100)$, $b = \infty P \breve{\infty}$ 010), $c = 0P\ (001)$, $e = P \bar{\infty}\ (\bar{1}01)$. Fig. 4. Die Querfläche a herrscht manchmal stark vor.

Kante	Beobachtet
$(100) : (001)$	*$119^0\ 44'$
$(001) : (\bar{1}01)$	*$124^0\ 18'$
$(\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	$115^0\ 58'$
$(100) : (010$	$90^0\ 2'$

Die senkrecht auf $\infty P \breve{\infty}\ (010)$ stehende Ebene der optischen Axen ist unter 16^0 gegen die Vertikalaxe c im stumpfen Winkel β geneigt. Axe b ist erste Mittellinie; die Doppelbrechung ist negativ (—).

Das Kobaltsalz.

$CoH^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 11H^2O$.

Die Krystalle des direkt aus einem geeigneten Kobaltsalze und farbloser Arsenmolybdänsäure gewonnenen Kobalt-

salzes sehen rosenroth bis colombinroth aus und erreichen meist 5—6 mm Länge bei geringerer oder gleicher Breite.

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 1 : ? : 0{,}912825$

$\beta = 60^{0}\ 20'$.

Nur $a = \infty P\bar{\infty}\ (100)$, $b = \infty P\grave{\infty}\ (010)$, $c = 0P\ (001)$, $e = P\bar{\infty}\ (\bar{1}01)$ wurden hier beobachtet (Fig. 4). a ist meist gross ausgebildet.

Kante	Beobachtet
(100) : (001)	* 119° 40′
(001) : ($\bar{1}$01)	* 124° 39′
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00)	115° 41′
(100) : (010)	90° —′

Die Ebene der optischen Axen bildet mit Axe c im stumpfen Winkel β einen Winkel von $5^{1}/_{2}{}^{0}$ und steht senkrecht auf $\infty P\grave{\infty}(010)$. Die Doppelbrechung ist negativ (— um die auf $\infty P\grave{\infty}\ (010)$ senkrecht austretende erste Mittellinie.

An einem grossen trüben Krystall des Kobaltsalzes $3CoO . 3H^{2}O\ As^{2}O^{5} . 18\ MoO^{3} + 33H^{2}O$ (vgl. S. 507) welcher aus der rothen Arsenmolybdänsäure und einer geeigneten Kobaltverbindung gewonnen wurde und dem zuerst auskrystallisirten Material angehörte, fanden sich zufällig ein paar rosenrothe, durchsichtige, glänzende, jedoch winzige Krystalle. Die krystallographische Untersuchung des grössten derselben, welcher kaum 1 mm gross war, ergab vollkommene Uebereinstimmung mit dem Kobaltsalz $CoH^{4}As^{2}O^{8} . 6MoO^{3} + 11H^{2}O$. Dabei zeigte sich, was bei den direkt dargestellten Krystallen dieses Salzes nie beobachtet wurde, dass an dem Kryställchen neben $a = \infty P\bar{\infty}\ (100)$, $b = \infty P\grave{\infty}$ 010 $c = 0P\ (001)$, $e = P\bar{\infty}\ (\bar{1}01)$ noch schmale Flächen von $m = \infty P(110)$, $l = \infty P\bar{2}(210)$, $o = P(\bar{1}11)$ auftreten (Fig. 5).

Es ist $a : b : c = 1{,}12895 : 1 : 1{,}03039$

$\beta = 60^{0}\ 19'$.

Gemessen wurde:

Kante	Beobachtet	Berechnet
$(\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	*115° 40′	—
$(001) : (\bar{1}01)$	*124° 39′	—
$(100) : (001)$	119° 43′	119° 41′
$(100) . (110)$	136° 15′	135° 33,3′
$(100) : (210)$	154° 17′	153° 52,6′
$(\bar{1}01) : (\bar{1}11)$	*137° 7′	—
$(\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	108° 31′	108° 30,3′
$(010) : (\bar{1}01)$	89° 58′	90° —′

Die Auslöschung auf a (100) und c (001) lag parallel zur Axe b, auf b (010) war sie unter $5^1/_2{}^0$ gegen Axe c im stumpfen Winkel β geneigt.

Der Krystall ist demnach ein solcher des Salzes $CoH^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 11H^2O$ und zeigt zugleich, dass dieses Salz mit dem entsprechend zusammengesetzten Magnesium- und Mangansalz isomorph ist.

Das Nickelsalz.

$NiH^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 11H^2O$.

Die Krystalle sind säulenförmig, etwa 5 mm lang und sehen grasgrün aus.

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 1 : ? : 0,90763$

$\beta = 59^0\ 51'$.

Die Gestalten a = $\infty P\bar{\infty}$ (100), b = $\infty P\grave{\infty}$ (010), c = 0P (001), e = $P\bar{\infty}$ $(\bar{1}01)$ sind beobachtet worden. (Fig. 4.)

Kante	Beobachtet
$(100) : (001)$	*120° 9′
$(001) : (\bar{1}01)$	*124° 44′
$(\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	115° 7′
$(100) : (010)$	90° 7′

Auf $\infty P\grave{\infty}$ (010) liegt die Auslöschungsrichtung um 1° gegen die Vertikalaxe nach vorn oben geneigt.

Das Nickel-Kobaltsalz.

$$\frac{CoNi}{2} H^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 11H^2O.$$

Die Krystalle sind etwa 2 mm lang und sehen nelkenbraun aus.

Krystallsystem: monoklin.
a : b : c = 1 : ? : 0,91902
β = 59° 58'.

Beobachtet wurde a = $\infty P \overline{\infty}$ (100), b = $\infty P \grave{\infty}$ (010), c = 0P (001), e = $P \overline{\infty}$ ($\bar{1}$01). (Fig. 4.)

Kante	Beobachtet
(100) : (001)	*120° 2'
(001) : ($\bar{1}$01)	*124° 10'
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00)	115° 48'
(100) : (010)	90° 1'

Die optische Axenebene, welche auf der Symmetricebene senkrecht steht, bildet mit der Vertikalaxe c einen Winkel von 7° im stumpfen Winkel β. Die Doppelbrechung ist negativ (—) um die erste ? Mittellinie, welche senkrecht auf $\infty P \grave{\infty}$ (010) austritt.

Die Krystalle der vorhergehenden sieben Salze besitzen die nur beim Magnesiumsalz zurücktretende Eigenschaft, an der Luft nach kurzer Zeit Sprünge zu bekommen, welche der Schiefendfläche 0P (001) mehr oder weniger parallel verlaufen, ohne dass aber ihr Verlauf selbst an Krystallen ein- und derselben Substanz ein ganz gleicher wäre. Diese Absonderung ist keine ebenflächige und nicht auf Blätterbruch zurückzuführen. Mit ihr zusammen tritt gewöhnlich eine leichte Trübung der Krystalle ein, die besonders beim Nickelsalz schnell zunimmt und den Krystall zur Untersuchung ungeeignet macht.

Die genannten Salze besitzen neben einer durch die allgemeine Formel $\overset{II}{R} H^4As^2O^8 . 6MoO^3 + 11H^2O$ ausgedrückten analogen chemischen Zusammensetzung auch überaus grosse Uebereinstimmung in ihrer Krystallgestalt. Die Unterschiede in den Winkeln entsprechender Kanten der verschiedenen krystallisirten Substanzen sind nicht grösser als

sie bei etwas mangelhaft ausgebildeten Krystallen derselben Substanz sich zeigen.

	a : c	β	Ebene der optischen Axen	Neigung dieser Ebene gegen Axe c im stumpfen Winkel β
Magnesiumsalz	1:0,9129	59° 44′	senkrecht zu ∞P∞ (010)	6°
Mangansalz	1:0,91943	60° 6′	"	10°
Zinksalz	1:0,91174	60° 31′	"	8½°
Cadmiumsalz	1:0,91886	60° 16′	"	16°
Kobaltsalz	1:0,91283	60° 20′	"	5½°
Nickelkobaltsalz	1:0,91902	59° 58′	"	7°
Nickelsalz	1:0,90763	59° 51′	?	(1°)

Die sieben Salze sind als isomorph zu bezeichnen, wenn auch bei dem Zink-, Cadmium-, Nickel- und Kobaltnickelsalz eine Bestimmung sämmtlicher krystallographischen Constanten nicht möglich war. Auch in den optischen Eigenschaften, soweit diese bestimmbar waren, zeigen die Salze gewisse Uebereinstimmung.

B. Säuren und Salze

in denen $As^2O^5 : MoO^3 = 1 : 18$ ist.

Rothe Arsenmolybdänsäure.

$As^2O^5 . 18MoO^3 + 28H^2O$.

Wenn man die Lösung der ebenfalls nach oben angegebener Weise (S. 481) gewonnenen rothen Arsenmolybdänsäure bis zum spec. Gew. 2,25 eindampft und neben Schwefelsäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur krystallisiren lässt, so erhält man morgenrothe, tafelförmige oder spiessige, bis 10 mm lange Kyrstalle des Hydrats $As^2O^5 . 18MoO^3 + 28H^2O$. Die Säure kann sowohl sechsbasisch wie zwölfbasisch auftreten.

Krystallsystem: triklin.

a : b : c = 0,9448 : 1 : 1,1382.

A = 86° 59′ 14″		α = 86° 48′ 15″
B = 89° 24′ 10″		β = 91° 13′ 20″
C = 122° 39′ —″		γ = 122° 39′ 55″

im Oktanten vorn, rechts, oben.

Die Gestalten a = $\infty P\bar{\infty}$ (100), b = $\infty P\breve{\infty}$ (010), d = $'P'\bar{\infty}$ (101), e = $,P,\bar{\infty}$ $(\bar{1}01)$, o = 'P $(1\bar{1}1)$, s = ,P $(\bar{1}11)$ wurden beobachtet, von denen a (100) gewöhnlich vorherrscht. (Fig. 6.) — Fläche b (010) ist öfters etwas gekrümmt.

Kante	Beobachtet	Berechnet
(100) : (010)	*122° 39′	—
(100) : (101)	*144° 49′	—
(010) : (101)	*114° 27′	—
$(1\bar{1}1)$: $(0\bar{1}0)$	*111° 51′	—
(101) : $(\bar{1}01)$	* 70° 22′	—
$(1\bar{1}1)$: (101)	133° 31′	133° 42′
(100) : $(1\bar{1}1)$	113° 33′	113° 53′
$(0\bar{1}0)$: $(\bar{1}01)$	118° 11′	117° 54,2′
$(\bar{1}11)$: $(\bar{1}01)$	132° 56′	133° 14,5′
$(\bar{1}11)$: (010)	108° 41′	108° 43,5′
$(\bar{1}01)$: $(\bar{1}00)$	144° 40′	144° 49′
(100) : $(\bar{1}11)$	63° 52′	64° 23,9′
$(1\bar{1}1)$: $(\bar{1}11)$	72° 10′	74° 2,4′

Nach b (010) ist schwacher Blätterbruch vorhanden. Auf a (100) zeigt sich eine Auslöschungsschiefe von $83^1/_2{}^0$ nach links oben gegen Kante (100) : (010), und im konvergenten Lichte der Austritt einer optischen Axe. Auf b (010) tritt die andere optische Axe aus. Die Ebene der optischen Axen steht fast senkrecht auf der Vertikalaxe c. Genauere optische Präparate anzufertigen gestattete bei diesem, wie bei fast allen folgenden Körpern die leichte Zersetzbarkeit der Substanz nicht. —

Gelbe Arsenmolybdänsäure.

$As^2O^5 . 18MoO^3 + 38H^2O.$

Lässt man eine concentrirte Lösung der rothen Arsenmolybdänsäure neben Schwefelsäure bei einer Temperatur von weniger als 8° C. eindunsten, so bilden sich ausschliesslich oder doch vorwiegend Krystalle einer gelb aussehenden

Säure, während solche von rother Arsenmolybdänsäure nicht oder nur in geringer Menge mit auftreten.

Die gelbe Säure besitzt krystallisirt die empirische Formel $As^2O^5 . 18MoO^3 . 38H^2O$.

Krystallsystem: triklin.

a : b : c = 0,88 : 1 : 0,84.

A = 98° 42′ 11″	α = 100° 30′
B = 100° —′ 20″	β = 101° 36′
C = 81° 21′ 28″	γ = 79° 33′

im Oktanten vorn rechts oben.

Beobachtet wurden die Gestalten a = ∞P$\bar{\infty}$ (100), b = ∞P$\breve{\infty}$ (010), c = 0P (001), m = ∞P′ (110), d = ′P,$\breve{\infty}$ (0$\bar{1}$1). (Fig. 7.)

Die Krystalle sind dicktaflig nach c (001). Die Flächen m (110) und d (0$\bar{1}$1) treten sehr schmal auf. Da die Substanz an der Luft sofort matt wird und verwittert, waren nur mikroskopische und Schimmermessungen möglich, welche zudem wenig genau sind. Der Berechnung wurden ausser den Winkeln (110) : (010) und (001) : (0$\bar{1}$1) die drei ebenen Winkel α, β, γ zu Grunde gelegt.

Kante	Beobachtet	Berechnet
(100) : (010)	80° 45′	81° 21,5′
(100) : (001)	—	100° 0,3′
(010) : (001)	96° 30′	98° 42,2′
(010) : (110)	*126° 25′	—
(001) : (0$\bar{1}$1)	*136° 22′	—

Optische Untersuchung war nicht möglich.

Natriumsalz I.

$3Na^2O . 3H^2OAs^2O^5 . 18MoO^3 + 21H^2O$.

Das Salz tritt in schwefelgelben, lebhaft glänzenden Säulen auf, welche bis 10 mm lang und 5 mm dick sind. Es ist in Wasser leicht löslich.

Krystallsystem: monoklin.

a : b : c = 1,7144 : 1 : 1,7282

β = 79° 32′.

Die Gestalten a = $\infty P\bar{\infty}$ (100), c = 0P (001), m = ∞P (110), r = —P (111), s = P $(\bar{1}11)$ d = $-P\bar{\infty}$ (101), i = $^9/_2 P^{\bar{9}}/_2$ $(\bar{9}22)$ sind beobachtet worden. (Fig. 9.)

Die Krystalle sind in der Richtung der Vertikalaxe c gestreckt. Die Flächen von m (110) und c (001) sind gross, die von a (100), r (111), s $(\bar{1}11)$ meist schmal ausgebildet. Die Gestalten d (101) und i $(\bar{9}22)$ wurden nur je einmal als sehr schmale Flächen beobachtet. Die Flächen der Säule reflektirten meist mehrere Bilder. Die einander entsprechenden Kanten an verschiedenen Krystallen, wie auch an ein und demselben Individuum stimmten oft schlecht überein. Unterschiede bis zu 1^0 zeigten sich.

Kante	Beobachtet	Berechnet
(100) : (001)	$*100^0\ 28'$	—
$(110) : (1\bar{1}0)$	$*\ 61^0\ 21'$	—
$(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$*\ 74^0\ 10'$	—
(100) : (110)	$120^0\ 46'$	$120^0\ 40{,}5'$
$(100) : (1\bar{1}0)$	$120^0\ 35'$	„
$(001) : (1\bar{1}1)$	$121^0\ 16'$	$121^0\ 1{,}3'$
(001) : (111)	$120^0\ 32'$	„
$(001) : (\bar{1}11)$	$112^0\ 42'$	$112^0\ 32{,}9'$
$(001) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$112^0\ 36'$	„
$(1\bar{1}1) : (111)$	$84^0\ 29'$	$84^0\ 29{,}7'$
$(111) : (\bar{1}11)$	$125^0\ 38'$	$125^0\ 57{,}5'$
$(1\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$125^0\ 32'$	„
$(001) : (1\bar{1}0)$	$95^0\ 27'$	$95^0\ 19{,}1'$
(001) : (110)	$95^0\ 11'$	„
$(\bar{1}00) : (\bar{9}22)$	$155^0\ 46'$	$155^0\ 43{,}8'$
(001) : (101)	$138^0\ 32'$	$140^0\ 2{,}5'$
$(\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	$112^0\ 42'$	$112^0\ 49{,}5'$
$(\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$113^0\ 16'$	„
(110) : (111)	$154^0\ 39'$	$154^0\ 17{,}7'$
$(1\bar{1}0) : (1\bar{1}1)$	$154^0\ 11'$	„
$(\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$152^0\ 55'$	$152^0\ 8'$

Parallel a (100) ist Spaltbarkeit vorhanden. Auf den Säulenflächen (110) und $(1\bar{1}0)$ ist die Auslöschungsrichtung des polarisirten Lichts symmetrisch gegen die vordere Säulenkante orientirt und bildet mit derselben einen nach unten offenen Winkel von 30^0 im Mittel.

Natriumsalz II.

$3Na^2 . 3H^2O . As^2O^5 . 18MoO^3 + 27H^2O.$

Bleibt eine kaltgesättigte Lösung des gelben Natriumsalzes I ($3Na^2O . 3H^2O . As^2O^5 . 18MoO^3$) mehrere Wochenbedeckt stehen, so scheiden sich farblose, kaum 3 mm lange, 1 bis 2 mm dicke Kryställchen ab, welche sich chemisch vom gelben Natriumsalz durch den Gehalt an Krystallwasser unterscheiden und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Krystallsystem: hexagonal.

a : c = 1 : 0,7475.

Es treten nur die sechsseitige Säule $\infty P(10\bar{1}0)$ und Pyramide $P(10\bar{1}1)$ auf, deren Flächen gute Reflexe geben

Kante	Beobachtet	Berechnet
$(10\bar{1}0) : (10\bar{1}1)$	*130° 48'	—
$(10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	141° 55'	141° 51,7'
$(10\bar{1}1) : (01\bar{1}0)$	109° 18'	109° 4,2'
$(10\bar{1}1) : (\bar{1}011)$	98° 21'	98° 24'
$(10\bar{1}0) : (01\bar{1}0)$	120° —'	120° —'

Fügt man zu der wässrigen Lösung der rothen Arsenmolybdänsäure kohlensaures Kalium (im Verhältniss von 1 Molekül zu 1 Molekül) und lässt die entstandene Salzlösung neben Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten, so krystallisiren stets zwei Körper aus, ein schwefelgelber in grösseren rhomboëdrischen Krystallen (Kaliumsalz I) von der Zusammensetzung $K^2O . 5H^2O . As^2O^5 . 18MoO^3 + 21H^2O$ und ein farbloser in winzigen sechsseitigen Säulchen (Kaliumsalz II) von der Zusammensetzung $3K^2O . 3H^2O . As^2O^5 . 18MoO^3 + 25H^2O$. Ersteres Salz ist in kaltem Wasser leicht, letzteres schwer löslich.

Kaliumsalz I.

$K^2O . 5H^2O . As^2O^5 . 18MoO^3 + 21H^2O.$

Die schwefelgelben Krystalle sind etwa 3 mm gross.

Krystallsystem: hexagonal-rhomboëdrisch.

a : = c 1 : 1,2066.

Beobachtet wurde das Rhomboëder $s = -2R(02\bar{2}1)$ und als schmale Abstumpfung seiner Polkante $r = R(10\bar{1}1)$. Fig. 9.

Die Flächen von $r(10\bar{1}1)$ gaben meist etwas verschwommene, die von $s(2\bar{2}01)$ gute Bilder.

Kante	Beobachtet	Berechnet
$(2\bar{2}01) : (02\bar{2}1)$	*70° 48′	—
$(2\bar{2}01) : (10\bar{1}1)$	125° 26′	125° 24′
$(10\bar{1}1) : (\bar{1}101)$	90° 38′	90° 34,3′
$(2\bar{2}01) : (20\bar{2}\bar{2})$	109° 12′	109° 12′

Kaliumsalz II.

$3K^3O \cdot 3H^2O \cdot As^2O^5 \cdot 18MoO^3 + 25H^2O$.

Die farblosen, glasglänzenden Krystalle erreichen kaum 2 mm Länge und sind etwa 0,5 m dick.

Krystallsystem: hexagonal

$a : c = 1 : 0,7573$.

Neben $\infty P(10\bar{1}0)$ und $P(10\bar{1}1)$ tritt öfters untergeordnet $OP(0001)$ auf.

Das Salz ist isomorph mit dem Natriumsalz II, bei welchem aber die Analyse 27 Moleküle Krystallwasser bei im Uebrigen entsprechender Zusammensetzung ergab.

Kante	Beobachtet	Berechnet	Am Natriumsalz II beobachtet
$(10\bar{1}0) : (10\bar{1}1)$	*131° 10′	—	130° 48′
$(10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	141° 28′	141° 34,1′	141° 55′
$(10\bar{1}1) : (01\bar{1}0)$	109° 9′	109° 12,9′	109° 18′
$(10\bar{1}1) : (\bar{1}011)$	97° 45′	97° 40′	98° 21′
$(10\bar{1}1) : (0001)$	138° 52′	138° 50′	—
$(10\bar{1}0) : (01\bar{1}0)$	119° 56′	120° —′	120° —′

Lithiumsalz.

$3Li^2O \cdot 3H^2O \cdot As^2O^5 \cdot 18MoO^3 + 31H^2O$.

Die Krystalle erreichen 1,5 cm Länge bei 6 bis 8 mm Dicke. Sie sehen honiggelb aus.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1,2982 : 1 : 0,8381$$
$$\beta = 78^0\ 32'\ 15''.$$

Beobachtet wurden die Gestalten $a = \infty P \bar{\infty} (100)$ $m = \infty P (110)$ $o = P \grave{\infty} (011)$. Fig. 10.

Die Flächen gaben nur schwache Reflexe des Websky-schen Spaltes.

Kante	Beobachtet	Berechnet
$(110) : (1\bar{1}0)$	*76⁰ 20′	—
$(011) : (0\bar{1}1)$	*101⁰ 12′	—
(100) : (011)	*98⁰ 50′	—
(100) : (110)	128⁰ 3′	128⁰ 10′
(110) : (011)	126⁰ 29′	126⁰ 26,2′

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene und ist gegen die Vertikalaxe c unter 86⁰ im stumpfen Winkel β geneigt. Auf der Querfläche (100) zeigt sich der Austritt der optischen Axen. Es wurde hier bestimmt (im Adams-Fuess'schen Axenwinkel-Apparat, an welchem n der Halbkugel = 1,7782 für Na-licht ist)

$$2Ha = 62^0\ 44'\ \text{(Na-licht)}$$
$$= 63^0\ 11'\ \text{(Li-licht)}.$$

Die Dispersion ist demnach $= \varrho > v$. Die Doppelbrechung ist positiv (+) um die auf $\infty P \bar{\infty} (100)$ nur wenig chief austretende erste Mittellinie.

Ammoniumsalz.

$$2(NH^4)^2O \cdot 4H^2O \cdot As^2O^5 \cdot 18MoO^3 + 13H^2O.$$

Aus der durch gleiche Moleküle Ammoniumkarbonat und rothe Arsenmolybdänsäure erhaltenen Lösung scheiden sich beim Eindunsten neben Schwefelsäure zwei Salze aus. Das eine ist farblos, mikrokrystallinisch. Das andere sieht schwefelgelb aus und besitzt obige Formel.

Die Krystalle desselben sind 2—3 mm lang und 1—2 mm dick.

Krystallsystem: triklin.

$$a : b : c = 0,604 : 1 : 0,974.$$

A = 106° 22′	α = 100° 1′ 29″
B = 120° 56′ 13″	β = 118° 19′ 6″
C = 105° 34′ 23″	γ = 98° 38′ 17″

im Oktanten vorn, rechts, oben.

Es wurden beobachtet c = 0P(001), b = ∞P$\breve{\infty}$(010), m = ∞P′(110), l = ∞′P(1$\bar{1}$0), i = 2,P′$\breve{\infty}$(021), 0 = ,P($\bar{1}$11). Die Flächen in der Zone der Vertikalaxe sind etwa gleichmässig ausgebildet und herrschen vor. Von den übrigen Gestalten überwiegt immer eine, die anderen treten oft sehr zurück. Das Aussehen der Krystalle wechselt demnach sehr (Fig. 11, 12, 13).

Durchgängig sind sie zum Messen nicht gut geeignet. Die Flächen glänzen zwar, sind aber gewöhnlich gekrümmt und geben schlechte Signalbilder.

Kante	Beobachtet	Berechnet
(001) : (1$\bar{1}$0)	*111° 15′	—
(001) : (110)	121° 28′	121° 59,5′
(001) : (021)	*131° 54′	—
(010) : (021)	154° 57′	154° 28′
(010) : (110)	*130° 1′	—
(110) : (1$\bar{1}$0)	124° 28′	124° 22′
(001) : ($\bar{1}$11)	107° 24′	105° 38,2′
(110) : (021)	137° 4′	137° 27,6′
(021) : ($\bar{1}$11)	120° 2′	118° 38′
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$10)	102° 54′	103° 53,3′
(001) : (010)	*106° 22′	—
(0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0)	*105° 37′	—
(010) : ($\bar{1}$11)	117° 40′	117° 29,6′

Auf l = ∞′P(1$\bar{1}$0) bildet die Auslöschungsrichtung des polarisirten Lichtes mit der vorderen Säulenkante einen nach unten offenen Winkel von 26°.

Thalliumsalz.

Fügt man eine concentrirte Lösung der rothen Arsenmolybdänsäure zu einer erwärmten Lösung von Thalliumnitrat in Salpetersäure, so scheidet sich ein gelbes Pulver

ab, welches beim Erhitzen schmilzt und dann beim Abkühlen zu einer metallisch-glänzenden, dunkelolivengrünen bis schwarzen Masse erstarrt. In Hohlräumen derselben fanden sich Krystalle. Die Zusammensetzung des geschmolzenen Salzes ist

$$3Tl^2O \,.\, As^2O^5 \,.\, 18MoO^3.$$

Die grünlichschwarzen Krystalle sind nicht ganz 1 mm gross und glänzen sehr lebhaft.

Krystallsystem: regulär.

Nur $\infty O(110)$ wurde beobachtet.

Die Krystallflächen sind etwas gekrümmt, doch betrug die Abweichung der gemessenen von den theoretisch geforderten Winkeln stets weniger als 1^0.

Calciumsalz.

$$3CaO \,.\, 3H^2O \,.\, As^2O^5 \,.\, 18MoO^3 + 29H^2O.$$

Die durch Eintragen von gepulvertem Kalkspath in die Säurelösung erhaltene Salzlösung lässt man nach Einengung derselben neben Schwefelsäure abdunsten. Es bilden sich dabei schwefelgelbe, durchsichtige, dicksäulige Krystalle, welche an der Luft schnell rissig werden und unter Trübung sich grünlich färben. Sie können 1 cm Grösse erreichen.

Krystallsystem: triklin.

$$a : b : c = 0{,}576 : 1 : 1{,}0764.$$

$A = 95^0\ 18'\ —''$	$\alpha = 95^0\ 12'\ 40''$
$B = 96^0\ 12'\ 20''$	$\beta = 96^0\ \ 7'\ 48''$
$C = 91^0\ \ 6'\ 40''$	$\gamma = 90^0\ 32'\ 40''$

im Oktanten vorn, rechts, oben.

Stets fanden sich die Gestalten $b = \infty P\breve{\infty}\ (010)$, $c = 0P(001)$, $l = \infty\,'P(1\bar{1}0)$, $m = \infty P'(110)$, $e = ,P,\bar{\infty}(10\bar{1})$, $n = ,P'\breve{\infty}\,(011)$, $x = 'P,\breve{\infty}\,(0\bar{1}1)$ vor; einmal wurde auch $d = 'P'\bar{\infty}(101)$ beobachtet (Fig. 14)[1]. Davon waren b(010),

1) In Pufahl's Arbeit ist für das Ca- und Sr-Salz eine andere Aufstellung gewählt. Es ist (100), (001), $(\bar{2}01)$, (010) dort = $(00\bar{1})$, $(10\bar{1})$, (101), (010) hier u. s. w.

c(001), e(10$\bar{1}$) stets vorherrschend ausgebildet und gaben gewöhnlich gute Bilder, während die Flächen der übrigen Gestalten schmal waren und oft mangelhafte Reflexe des Signals gaben.

Kante	Beobachtet	Berechnet
(001) : (010)	*95° 18′	—
(001) : (110)	*97° 58′	—
(001) : (1$\bar{1}$0)	92° 29′	92° 45,3′
(001) : ($\bar{1}$01)	*113° 21′	—
(001) : (101)	122° 46′ ca.	122° 59,7′
(101) : (10$\bar{1}$)	123° 53′ ca.	123° 39,3′
(010) : ($\bar{1}$01)	*91° 36′	—
(001) : (011)	135° 53′	135° 52,5′
(001) : (0$\bar{1}$1)	130° 2′	130° 13′
(0$\bar{1}$1) : (011)	86° 2′	86° 5,5′
(010) : (011)	139° 26′	139° 25,5′
(010) : (0$\bar{1}$1)	134° 42′	134° 9′
(010) : (110)	*120° 44′	—
(110) : (1$\bar{1}$0)	120° 17′	120° 12,2′
(0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0)	119° —′	119° 3,8′
(10$\bar{1}$) : (110)	137° 24′	137° 6,7′
(110) : (011)	116° 28′	116° 36,4′
(011) : ($\bar{1}$01)	106° 13′	106° 10′
(0$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$01)	104° 41′	105° 14′

Auf 0P(001) bildet die Auslöschungsrichtung $3^1/_2{}^0$ mit Axe ă im spitzen Winkel γ.

Strontiumsalz.

$$3SrO \,.\, 3H^2O \,.\, As^2O^5 \,.\, 18MoO^3 + 29H^2O.$$

Die schwefelgelben, kurzsäuligen oder dicktafligen Krystalle gleichen in Grösse, Ausbildung und Verhalten an der Luft völlig denen des analog zusammengesetzten Calciumsalzes, mit welchem das Strontiumsalz auch isomorph ist.

Krystallsystem: triklin.

$$a : b : c = 0{,}58366 : 1 : 1{,}074.$$

A = 95° 47′	α = 95° 46′ 18″
B = 96° 4′ 36″	β = 96° 3′ 56″
C = 90° 25′ 8″	γ = 89° 48′ 20″

im Oktanten vorn, rechts, oben.

Die Gestalten c = 0P(001), b = ∞P$\breve{\infty}$ (010), l = ∞′P(1$\bar{1}$0), m = ∞P′(110), d = ′P′∞ (101), e = ,P,∞ (10$\bar{1}$), n = ,P′ $\breve{\infty}$(011), x = ′P,$\breve{\infty}$ (0$\bar{1}$1) wurden beobachtet (Fig. 15), von denen c(001), b(010), meist auch m(110) vorherrschend ausgebildet sind, l(1$\bar{1}$0) und n(011) zurücktreten und x(0$\bar{1}$1) stets sehr schmal ist. Die Flächen von c(001) und b(010) geben scharfe, die übrigen Flächen wenigstens vorwiegend gute Reflexe.

Kante	Beobachtet	Berechnet	Am Calciumsalz beobachtet
(001) : (010)	*95° 47′	—	95° 18′
(001) : (110)	*98° 9′	—	97° 58′
(001) : (1$\bar{1}$0)	92° 21′	92° 20,8′	92° 29′
(001) : ($\bar{1}$01)	114° 13′	113° 50,1′	113° 21′
(001) : (101)	123° 16′	123° 13,1′	122° 46′ ca.
(101) : (10$\bar{1}$)	122° 30′	122° 56,8′	123° 53′ ca.
(001) : (011)	*136° 10′	—	135° 53′
(010) : (011)	139° 35′	139° 37′	139° 26′
(010) : (110)	*120° 34′	—	120° 44′
(110) : (1$\bar{1}$0)	*119° 29,5′	—	120° 17′
(0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0)	119° 54′	119° 56,5′	119° —′
(10$\bar{1}$) : (110)	136° 26′	136° 26′	137° 24′
(110) : (011)	116° 29′	116° 30,4′	116° 28′
(011) : ($\bar{1}$01)	106° 57′	107° 3,3′	106° 13′
(011) : (101)	113° 10′	113° 9,3′	
(101) : (1$\bar{1}$0)	138° 1′	138° 7,8′	
(1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$1)	108° 43′	108° 42,9′	
(101) : (110)	142° 36′	142° 26,8′	
(110) : (01$\bar{1}$)	107° 28′	116° 47,5′	
(01$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$0)	113° 56′	114° 25,7′	
(1$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$)	140° 36′	140° 38,9′	
(10$\bar{1}$) : (01$\bar{1}$)	105° 39′	104° 55,4′	104° 41′.

Kupfersalz.

$3CuO . 3H^2O . As^2O^5 . 18MoO^3 + 34H^2O.$

Die säulenförmigen Krystalle sind bis 1,5 cm lang und 0,5 cm dick. Sie glänzen stark, sind durchsichtig und sehen grasgrün bis smaragdgrün aus.

Krystallsystem: hexagonal.

$a : c = 1 : 1{,}3655.$

Nur die sechsseitige Säule $\infty P(10\bar{1}0)$ mit der Pyramide $P(10\bar{1}1)$ wurden beobachtet, deren Flächen gute Bilder gaben.

Kante	Beobachtet	Berechnet
$(10\bar{1}0) : (10\bar{1}1)$	*147° 37′	—
$(10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	130° 2′	130° 3,2′
$(10\bar{1}1) : (01\bar{1}0)$	114° 59′	114° 58,5′
$(10\bar{1}1) : (\bar{1}011)$	64° 44′	64° 46′
$(10\bar{1}0) : (01\bar{1}0)$	120° 1′	120° —′.

Die folgenden drei Körper, das Nickel-, Kobalt- und Zinksalz sind isomorph. Ihnen dürfte sich das Magnesium-, Cadmium- und Mangansalz der rothen Arsenmolybdänsäure, an denen nähere krystallographische Untersuchungen nicht angestellt werden konnten, anschliessen. Die Analyse ergab, bei im übrigen analoger Zusammensetzung, für das Zink- und Nickelsalz 34 Moleküle Krystallwasser, für die übrigen vier Salze nur 33 Moleküle. Nichtsdestoweniger wird man den genannten Körpern einen übereinstimmenden Krystallwassergehalt zuschreiben dürfen. Da nämlich die Krystalle von der dickflüssigen Mutterlauge nicht leicht völlig zu befreien und z. Th. hygroskopisch sind, z. Th. an trockener Luft leicht verwittern, ausserdem ein Unterschied im Wassergehalt von etwa 0,4 % schon einem solchen von 1 Molekül entspricht, so kann eine Verschiedenheit im Wassergehalt einmal leicht gefunden werden, andererseits dürfte es schwer sein durch Analysen festzustellen, ob die Salze mit 33 oder 34 Mol. Wasser krystallisiren.

Nickelsalz.

$3NiO . 3H^2O . As^2O^5 . 18MoO^3 + 34H^2O.$

Die grasgrünen, durchsichtigen Krystalle sind dicksäulig und etwa 1 cm lang. Sie sind stark hygroskopisch.

Krystallsystem: triklin.

a : b : c = 0,7763 : 1 : 0,6571.

A = 87° 58′	α = 90° 29′ 10″
B = 116° 44′ 17″	β = 116° 40′ 14″
C = 84° 30′ 45″	γ = 84° 52′ 44″

im Oktanten vorn, rechts, oben.

Die beobachteten Gestalten sind: a = $\infty P\bar{\infty}$ (100), b = $\infty P\breve{\infty}$(010), c = 0P(001), l = ∞'P(1$\bar{1}$0), m = ∞P'(110), n = ∞P'$\breve{2}$(210), v = ∞'$\breve{P}$5/3(3$\bar{5}$0), o = P'(111), e = 'P,$\breve{\infty}$(0$\bar{1}$1), x = 2'P,$\breve{\infty}$ (0$\bar{2}$1). Fig. 16.

Davon war b (010) vorherrschend, dagegen n (210), v (3$\bar{5}$0), o (111), e (0$\bar{1}$1) und x (0$\bar{2}$1) stets äusserst schmal ausgebildet. Die Flächen der letzteren Gestalten gaben dementsprechend nur schwache und verschwommene Signalbilder.

Kante	Beobachtet	Berechnet
(110) : (010)	*121° —′	—
(001) : (110)	*111° 29′	—
(001) : (1$\bar{1}$0)	*111° 56′	—
(001) : (010)	*87° 58′	—
(001) : (111)	*146° —′	—
(110) : (1$\bar{1}$0)	110° 2′	110° 35,2′
(0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0)	128° 56′	128° 24,9′
(100) : (010)	84° 54′	84° 30,7′
(100) : (110)	143° 59′	143° 30,7′
(100) : (1$\bar{1}$0)	145° 51′	147° 4,6′
(100) : (210)	161° 23′	160° 20,8′
(010) : (2$\bar{1}$0)	103° 38′	104° 9,9′
(0$\bar{1}$0) : (3$\bar{5}$0)	140° 34′	140° 46,9′
(0$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$1)	122° 13′	122° 1,3′
(0$\bar{1}$0) : (0$\bar{2}$1)	139° 2′	140° 33′

Kante	Beobachtet	Berechnet
$(0\bar{1}1) : (0\bar{2}1)$	162° 4′	161° 28,3′
$(001) : (0\bar{1}1)$	149° 55′	150° 0,7′
$(001) : (0\bar{2}1)$	132° 54′	131° 29′.

Parallel b (010) ist vollkommener Blätterbruch vorhanden. Auf dieser Fläche zeigt sich Perlmutterglanz. Die Auslöschungsrichtung auf b (010) bildet mit Axe c etwa 1° im stumpfen Winkel β.

Zinksalz.

$3ZnO \cdot 3H^2O \cdot As^2O^5 \cdot 18MoO^3 + 34H^2O.$

Das Salz wurde durch Eintragen von Zinkoxyd in die wässrige Lösung der Säure erhalten. Die dunkel-weingelben durchsichtigen Krystalle sind meist kurzsäulig, oft breiter als hoch und etwa 5 mm dick.

Krystallsystem: triklin.

In Folge der mangelhaften Beschaffenheit der Krystalle schwanken die Winkel, geben aber im Mittel Werthe, welche den entsprechenden am Nickelsalz nahe genug stehen, um die Constanten des letzteren auch für das Zinksalz gelten zu lassen.

Beobachtet wurden die Gestalten b = $\infty P\breve{\infty}$ (010), l = $\infty{}'P(1\bar{1}0)$, m = $\infty P'(110)$, c = oP(001), e = $'P,\breve{\infty}\,(0\bar{1}1)$. Fig. 17.

Davon tritt $l(1\bar{1}0)$ meist zurück. Wenn $e(0\bar{1}1)$, welches nicht immer vorhanden ist, auftritt, sind die Krystalle niedrig. Die Flächen von $e(0\bar{1}1)$ sowohl wie die von c(001) sind etwas abgerundet. Meist geben die Flächen mangelhafte Reflexe.

Kante	Beobachtet	Am Nickelsalz berechnet
$(001) : (110)$	111° 26′	111° 29′
$(001) : (1\bar{1}0)$	111° 40′	111° 56′
$(001) : (010)$	87° 52′	87° 58′
$(110) : (1\bar{1}0)$	109° 54′	110° 35,2′
$(0\bar{1}0) : (1\bar{1}0)$	129° 46′	128° 24,9′

Kante	Beobachtet	Am Nickelsalz berechnet
(010) : (110)	120° 43′	121° —′
(0$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$1)	121° 33′	122° 1,3′
(0$\bar{1}$1) : (011)	150° 20′	150° 0,7′.

Parallel b(010) ist vollkommene Spaltbarkeit vorhanden. Auf b(010) ist die Auslösthungsrichtung unter 1° gegen Axe c im stumpfen Winkel β geneigt.

Cobaltsalz.

$3CoO \cdot 3H^2O \cdot As^2O^5 \cdot 18MoO^3 + 33H^2O$.

Die nelkenbraunen, trüben Krystalle sind linsenförmig und erreichen über 10 mm Durchmesser bei 2 mm Dicke.

Krystallsystem: triklin.

Auch für das Cobaltsalz nimmt man zunächst am besten die Constanten des Nickelsalzes an.

Es treten die Gestalten b $= \infty \breve{P} \infty$(010), l $= \infty$'P(1$\bar{1}$0), m $= \infty$P'(110), c $=$ 0P(001), e $=$ 'P,$\breve{\infty}$ (0$\bar{1}$1) auf. Fig. 17.

Die Flächen von c(001 und e(0$\bar{1}$1) herrschen vor. Sie sind parallel Axe a gestreift, gerundet und matt. Auch l(1$\bar{1}$0) und m(110) sind rauh und gleich b(010) schmal. Nur b(010) giebt leidliche, die anderen Flächen geben sehr schlechte Bilder. Die Winkelwerthe schwanken beträchtlich.

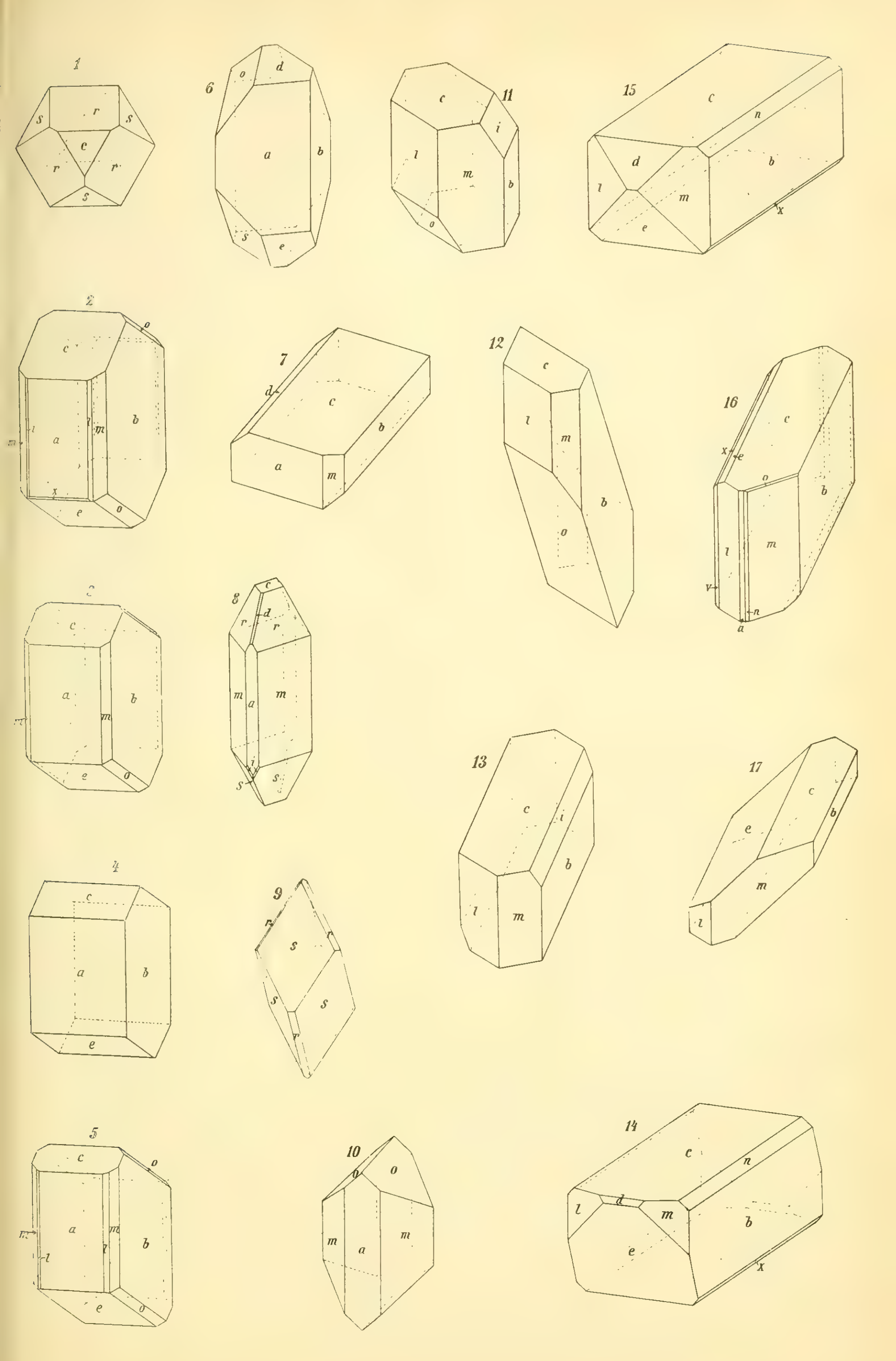
Kante	Beobachtet	Am Nickelsalz berechnet
(001) : (010)	87° 30′ ca.	87° 58′
(010) : (0$\bar{1}$1)	121° 7′	122° 1,3′
(010) : (110)	122° 53′	121° —′
(110) : (1$\bar{1}$0)	109° 48′	110° 35,2′.

Nach b(010) verläuft ein vollkommener Blätterbruch.

Anmerkung. Bei den ersten Darstellungen des Cobaltsalzes $3CoO . 3H^2O . As^2O^5 . 18MoO^3 + 33H^2O$ wurden einmal zwei glänzende Krystalle erhalten, welche eine von den oben beschriebenen Krystallen dieses Salzes abweichende Form besitzen. Sie wurden zunächst als eben diesem Salze zugehörig angesprochen und bei Pufahl[1]) auch dementsprechend beschrieben. Da aber die Krystalle, welche nachher stets erhalten wurden und denen die Formel $3CoO . 3H^2O . As^2O^5 . 18MoO^3 + 33H^2O$ zukommt, von den beiden Krystallen abweichen, dagegen mit denen des analog zusammengesetzten Zink- und Nickelsalzes übereinstimmen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die beiden Krystalle eine andere chemische Zusammensetzung haben, deren Bestimmung aus Mangel an Material nicht erfolgen konnte.

1) a. a. O. S. 45.

Berlin, Kgl. Bergakademie 1888.


1
6
11
15
2
7
12
16
3
8
13
17
4
9
5
10
14

Ueber einige Abkömmlinge des Trimethylallylammoniumhydroxyds.

Von

Alfred Partheil aus Zerbst.

Das Cholin oder Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd ist sowohl im Thierreich als auch im Pflanzenreich vielfach aufgefunden worden[1]). In den meisten dieser Fälle mag es in Form von Lecithinen, esterartigen Verbindungen desselben mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren in der Natur vorhanden sein. Aus den Lecithinen kann es leicht abgespalten werden. Auf synthetischem Wege ist das Cholin zuerst von Wurtz[2]) dargestellt worden. Dieser Forscher erhielt die freie Base durch Addition von Trimethylamin und Aethylenoxyd bei Gegenwart von wenig Wasser:

$$(CH^3)^3N + C^2H^4.O + H^2O = (CH^3)^3\underset{\displaystyle | \atop OH}{N}.CH^2.CH^2.OH.$$

Ferner stellte er durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenchlorhydrin das chlorwasserstoffsaure Cholin dar:

$$(CH^3).^3N + CH^2Cl.CH^2.OH = (CH^3)^3.\underset{\displaystyle | \atop Cl}{N}.CH^2.CH^2.OH.$$

Diesen beiden Synthesen hat kürzlich Bode[3]) eine dritte hinzugefügt. Er kochte ein Molekül Trimethylaminaethylenbromid mit zwei Molekülen Silbernitrat mehrere

---

1) Vergl. Weiss, Zeitschr. für Naturw. IV. 6. p. 221 ff. 1887.
2) A. Wurtz, Annal. Spl. VI. p. 116 u. p. 201.
3) Bode, Zeitschr. für Naturw. Bd. LXII. p. 131.

Tage unter häufigem Abfiltriren des ausgeschiedenen Bromsilbers, und gelangte auf diese Weise zum Cholinnitrat:

$$(CH^3)^3 . \underset{\substack{|\\ Br}}{N} . C^2H^4Br + AgNO^3 = AgBr + (CH^3)^3\underset{\substack{|\\ NO^3}}{N} . C^2H^4 . Br$$

$$(CH^3)^3\underset{\substack{|\\ NO^3}}{N} . C^2H^4Br + AgNO^3 + H^2O = AgBr + HNO^3 + (CH^3)^3\underset{\substack{|\\ NO^3}}{N} . C^2H^4 . OH$$

Durch gemässigte Oxydation geht das Cholin in Betaïn, $(CH^3)^3 . \underset{\substack{|\\ O}}{N} . CH^2 . \underset{\substack{|\\ \rule{0pt}{0pt}}}{CO}$ (O an N und CO gebunden) über, während durch Einwirkung von Salpetersäure Oxycholin oder Muscarin:

$$(CH^3)^3 . \underset{\substack{|\\ OH}}{N} . CH^2 . CH{<}^{OH}_{OH}$$

aus demselben gebildet wird.

Bei längerer Aufbewahrung in wässeriger Lösung oder unter dem Einflusse gewisser Bakterien [4]) geht das Cholin unter Wasserabspaltung in Neurin oder Trimethylvinylammoniumhydroxyd, $(CH^3)^3 . \underset{\substack{|\\ OH}}{N} . CH : CH^2$ über. Dieselbe Base erhielt Baeyer durch Einwirken von Jodwasserstoffsäure auf Cholin und Behandeln des entstandenen Trimethylaminaethylenjodids mit feuchtem Silberoxyd:

$$(CH^3)^3 . \underset{\substack{|\\ OH}}{N} . CH^2 . CH^2 . OH + 2HJ = 2H^2O + (CH^3)^3\underset{\substack{|\\ J}}{N} . CH^2 . CH^2J.$$

$$(CH^3)^3 . \underset{\substack{|\\ J}}{N} . CH^2 . CH^2J + Ag^2O = 2\,AgJ + (CH^3)^3\underset{\substack{|\\ OH}}{N} . CH : CH^2$$

A. W. Hofmann stellte dieselbe dar durch Behandeln von Trimethylaminaethylenbromid mit feuchtem Silberoxyd:

$$(CH^3)^3\underset{\substack{|\\ Br}}{N} . CH^2 . CH^2Br + Ag^2O = 2AgBr + (CH^3)^3 . \underset{\substack{|\\ OH}}{N} . CH : CH^2$$

4) J. Weiss, l. c. p. 244.

Die von Weiss[5]) angegebene Synthese des Neurins durch directe Addition von Vinylbromid und Trimethylamin konnte Bode[6]) nicht bestätigen. Dagegen gelang letzterem die Darstellung des salpetersauren Salzes dieser Base durch Kochen von Trimethylaminäthylidenjodid mit Silbernitrat, während er durch die gleiche Behandlung des Trimethyaminäthylenjodids zum Cholinnitrat gelangte.

$$(CH^3)^3\underset{\displaystyle J}{\overset{}{N}} . CHJ . CH^3 + 2AgNO^3 = 2AgJ + HNO^3 + (CH^3)^3\underset{\displaystyle NO^3}{N} . CH\,CH^2$$

$$(CH^3)^3\underset{\displaystyle J}{N} . CH^2 . CH^2J + 2AgNO^3 + H^2O = 2AgJ + HNO^3 + (CH^3)^3\underset{\displaystyle NO^3}{N} . CH^2 . CH^2 . OH$$

Löst man die doppelte Bindung der Seitenkette im bromwasserstoffsauren oder chlorwasserstoffsauren Neurin durch Behandeln mit Brom, so entsteht, wie ebenfalls Bode[7]) nachgewiesen hat, Trimethyldibromäthylammoniumbromid:

$$(CH^3)^3\underset{\displaystyle Br}{N} . CH : CH^2 + 2Br = (CH^3)^3\underset{\displaystyle Br}{N} . CHBr . CH^2Br .$$

Dieser Körper erleidet durch Einwirkung von einem Molekül alkoholischer Kalilauge eine Abspaltung von Bromwasserstoff in der Seitenkette, indem sich Trimethylmonobromvinylammoniumbromid bildet:

$$(CH^3)^3\underset{\displaystyle Br}{N} . C^2H^3Br^2 + KOH = BrK + H^2O + (CH^3)^3\underset{\displaystyle Br}{N} . C^2H^2Br .$$

Letzteres liefert durch weitere Einwirkung von zwei Molekülen alkoholischer Kalilauge, unter abermaliger Abspaltung von Bromwasserstoff in der Seitenkette und Ersatz des am Stickstoff stehenden Broms durch Hydroxyl, Trimethylacetenylammoniumhydroxyd:

5) l. c. p. 241.
6) l. c. p. 11.
7) l. c. p. 13.

$$(CH^3)^3N . C^2H^2Br + 2KOH = 2KBr + H^2O + (CH^3)^3N . C \equiv CH$$
$$\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$\quad Br \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

Obwohl nun Cholin, Betaïn, Muscarin, Neurin und Trimethylacetenylammoniumhydroxyd in chemischer Beziehung einander so nahe stehen, zeigen dieselben in ihrer physiologischen Wirkung durchaus keine Uebereinstimmung. Bekanntlich sind Cholin und Betaïn physiologisch indifferente Körper, während die drei anderen Basen heftige Gifte sind.

Es lag nahe, die verschiedene Wirkung genannter Basen auf die Verschiedenheit der Constitution derselben zurückzuführen. Das Cholin und das Betaïn enthalten alle Kohlenstoffatome in einfacher Bindung; sie sind nicht giftig. Das Neurin besitzt eine doppelte Bindung in der Seitenkette, das Trimethylacetenylammoniumhydroxyd eine dreifache Bindung. Diese mehrfachen Bindungen bedingen ihre Giftigkeit. Bei dem Muscarin wird die giftige Wirkung durch die beiden an demselben Kohlenstoffatome stehenden Hydroxyle erklärt.

Der Beweis für die Richtigkeit dieses Erklärungsversuchs kann sich aus dem Studium der Isomeren und Homologen der fraglichen Basen ergeben.

Ein Isocholin $(CH^3)^3N . CH . OH . CH^3$ ist bis jetzt noch
$$\qquad | $$
$$\quad OH$$
nicht dargestellt. Das von G. Meyer[8]) angeblich durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine Mischung von Aldehydammoniak und Natriumäthylat dargestellte Isocholinjodid ist durch Bode[9]) als Tetramethylammoniumjodid erkannt worden. Bereits früher hat Man. Saenz Diez vergeblich versucht, durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak mit überschüssigem Jodmethyl zum Jsocholin zu gelangen. Ebensowenig gelang es Bode, durch Einwirkung von nascirendem Wassertoff auf Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid Isocholin darzustellen. Auch der Versuch, Acetaldehyd mit Dimethylamin zu addiren, um so eine Verbindung $(CH^3)^2N . CH . OH . CH^3$ zu erhalten,

8) Ber. d. Deutsch. ch. Ges. 1883. p. 207.

9) Bode, l. c. p. 178.

welche dann durch Behandeln mit Jodmethyl Isocholinjodid $(CH^3)^3N . CH . OH . CH^3$ liefern sollte, ergab ein negatives

$$\begin{array}{l}(CH^3)^3N . CH . OH . CH^3 \\ \quad | \\ \quad J\end{array}$$

Resultat.

Dagegen gelangte Bode durch Behandeln von Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid mit feuchtem Silberoxyd zu einem Isomeren des Muscarins:

$$\begin{array}{l}(CH^3)^3N . CHCl . CH^2OH + 2AgOH = 2AgCl + (CH^3)^3N . CH . \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \quad Cl \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OH . CH^2 . OH\end{array}$$

Die physiologische Wirkung dieses Isomuscarins ist noch nicht erforscht.

Von den Homologen des Cholins sind zwei beschrieben. Das eine erhielt Morley [10]) durch Einwirkung von Propylenchlorhydrin auf Trimethylamin, das zweite stellte Weiss [11]) dar durch Behandeln von Trimethyl-γ-monobrompropylammoniumchlorid mit feuchtem Silberoxyd. Dem Morley'schen Körper dürfte die Formel

$$\begin{array}{l}(CH^3)^3N . CH^2 . CH . OH . CH^3 \\ \quad | \\ \quad OH\end{array}$$

zuzuertheilen sein, während das von Weiss erhaltene Homocholin die Formel

$$\begin{array}{l}(CH^3)^3N . CH^2 . CH^2 . CH^2 . OH \\ \quad | \\ \quad OH\end{array}$$

besitzt.

Beide Körper sind physiologisch noch nicht geprüft worden.

Das α-Homobetaïn

$$\begin{array}{l}(CH^3)^3N . CH\begin{smallmatrix}CH^3 \\ CO .\end{smallmatrix} + H^2O \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad O\text{———}|\end{array}$$

erhielt J. W. Brühl [12]) durch Einwirkung von α-Chlorpropionsäureester auf Trimethylamin. Weiss [13]) stellte denselben Körper dar durch Behandeln einer alkalischen Lösung von α-Amidopropionsäure mit Jodmethyl. Derselbe Forscher gelangte zum β-Homobetaïn $(CH^3)^3N . CH^2 . CH^2 . CO + H^2O$, indem



10) Ber. 13. p. 1805.
11) J. Weiss, l. c. p. 275.
12) Ber. 1876. I. p. 37.
13) l. c. p. 250.

er β-Jodpropionsäure mit wässeriger Trimethylaminlösung sechs Stunden lang auf 100° erhitzte, während die Darstellung derselben Verbindung durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf alkoholische Trimethylaminlösung nicht gelang. Die Salze des α-Homobetaïns und des β-Homobetaïns sind „relativ ungiftig für Frösche“.

Von den Homologen des Neurins ist bisher nur ein Vertreter, das Trimethylallylammoniumhydroxyd

$$\begin{array}{l}(CH^3)^3N\,.\,CH^2\,.\,CH:CH^2\\ \quad\;\;|\\ \quad\;OH\end{array}$$

dargestellt worden. Weiss[14]) erhielt das Chlorid bezüglich Jodid dieser Base durch Behandeln von Trimethylamin mit Allylchlorid bezüglich Allyljodid.

Das Allyltrimethylammoniumhydroxyd ist ein mässiges Gift; jedoch wirkt es wesentlich anders, als die homologe Vinylblase. Es regt die Drüsensecretion an, lähmt die quergestreiften Muskeln und bewirkt den Tod durch Lähmung des Zwergfells.

Homologe des Muscarins und des Trimethylacetenylammoniumhydroxyds sind bisher noch nicht beschrieben worden.

Auf Veranlassung und unter Leitung meines verehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. E. Schmidt, unternahm ich die Darstellung einiger weiteren Verbindungen welche in Beziehung zum Cholin stehen.

Zunächst richtete ich mein Augenmerk auf Ermittelung einer bequemen und billigen Methode zur Herstellung von reinem Trimethylamin. Sodann suchte ich, ausgehend vom Trimethylallylammoniumhydroxyd, zu Homologen des Trimethylacetenylammoniumhydroxyds, des Cholins und des Muscarins zu gelangen. Ferner werde ich über die Einwirkung des Trimethylamins auf Nitromethan und auf Chlorameisensäureäthyläther berichten.

Darstellung von reinem Trimethylamin.

Zur Reindarstellung von Trimethylamin versuchte ich das Verhalten dieser Base gegen Schwefelkohlenstoff zu

14) l. c. pag. 255 ff.

benutzen. Leitet man Trimethylamin in ein abgekühltes Gemisch gleicher Theile Schwefelkohlenstoff und absoluten Alkohols, so scheidet sich eine Verbindung von Trimethylamin mit Schwefelkohlenstoff aus, welcher wie Bleunard [15]) nachgewiesen hat, die Formel $N(CH^3)^3CS^2$ zukommt.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich käufliches Trimethylaminchlorhydrat. Dasselbe enthält als Verunreinigungen im wesentlichen Chlorammonium sowie Methyl- und Dimethyl - aminchlorhydrat. Ammoniak bildet mit Schwefelkohlenstoff entweder Rhodanammonium:

$$CS^2 + 4NH^3 = CNS . NH^4 + (NH^4)^2S.$$

oder dithiocarbaminsaures Ammonium:

$$CS^2 + 2NH^3 = CS <^{NH^2}_{SNH^4}.$$

Durch Vereinigung von Schwefelkohlenstoff mit primären oder sekundären Aminen entstehen Aminsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren:

$$CS^2 + 2CH^3 . NH^2 = CS <^{NH . CH^3}_{S(NH^3 . CH^3)}$$

Da alle diese Verbindungen in Alkohol ziemlich leicht löslich sind, so konnte ich annehmen, dass es gelingen würde, mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff das Trimethylamin des käuflichen chlorwasserstoffsauren Salzes zu isoliren.

Zu diesem Zwecke trieb ich aus dem rohen Salze die Basen mit überschüssigem Aetzkali aus und leitete dieselben, nachdem ich sie mit Aetzkalk getrocknet hatte, in ein Gemisch aus Schwefelkohlenstoff und Alkohol unter guter Abkühlung ein. Alsbald entstand ein dichter, krystallinischer Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt, mit kaltem absolutem Alkohol ausgewaschen und schliesslich aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren stellte das erhaltene Produkt zarte, atlasglänzende, farblose Nadeln dar. Dieselben wurden mit Salzsäure erwärmt. Dadurch wird die Verbindung $(CH^3)^3N . CS^2$ in Schwefelkohlenstoff und salzsaures Trimethylamin gespalten. Den Schwefelkohlenstoff verjagte ich durch Erwärmen und dampfte die filtrirte Lösung zur Trockne ein.

---

15) Bl. 33. 13.

Aus dem so erhaltenen Salze wurde wiederum die Base mit Aetzkali freigemacht und das Trimethylamin in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die salzsaure Lösung wurde mit überschüssigem Platinchlorid zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkoholäther aufgeweicht und mit demselben Lösungsmittel völlig ausgewaschen. Das zurückbleibende Salz musste sich als reines Trimethylaminplatinchlorid erweisen, wenn die Methode brauchbar sein sollte. Indessen lieferten bei der Analyse

0,4685 der bei 100° getrockneten Substanz 0,1770 Pt = 37,78 %
0,3195 „ „ „ „ „ 0,1208 Pt = 37,80 %

Gefunden:	Berechnet für $[(CH^3)^3N . HCl]^2PtCl^4$:
37,78 %; 37,80 %	36,87 % Pt.

Aus diesen Resultaten folgt, dass sich auf dem angedeuteten Wege eine völlige Reinigung des Trimethylamins nicht erzielen lässt.

Ich versuchte nun, aus dem Additionsprodukt des Trimethylamins mit Schwefelkohlenstoff die Base abzuscheiden, indem ich nach den Angaben von Grodzki[16]) die Verbindung $(CH^3)^3N . CS^2$ mit Wasser in einem Kolben erhitzte und gleichzeitig einen Luftstrom hindurchleitete. Hierbei sollen die Verunreinigungen in der Lösung verbleiben, während das Trimethylamin abdestillirt. Die Spaltung erfolgt äusserst langsam und das freigewordene Trimethylamin verbindet sich schon im Kühlrohr wieder mit dem gleichzeitig entweichenden Schwefelkohlenstoff zu Trimethylaminschwefelkohlenstoff, dessen Krystalle alsbald den Kühler verstopfen. Mithin hat auch diese Methode für die Praxis des Laboratoriums keine Bedeutung.

Dagegen gelang es leicht, aus käuflichem reinem Tetramethylammoniumchlorid durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd, Eindampfen der Lösung und trockne Destillation des über Schwefelsäure getrockneten Tetramethylammoniumhydroxyds reines Trimethylamin zu erhalten:

$$(CH^3)^4N . OH = CH^3 . OH + (CH^3)^3N .$$

Das getrocknete Gas wurde in absolutem Alkohol aufgefangen. Ein Theil dieser Lösung lieferte, mit Salzsäure

---

16) Ber. 14. p. 2754 u. 15. p. 1290.

übersättigt und mit überschüssigem Platinchlorid eingedamft nach dem Ausziehen mit Alkoholäther aus

0,4065 der bei 100^0 getrockneten Substanz 0,1500 Pt = 36,90 %

Gefunden:	Berechnet für $[(CH^3)^3N \cdot HCl]^2PtCl^4$:
36,90 %	36,87 % Pt.

Ich versuchte nun, aus dem käuflichen rohen Trimethylaminchlorhydrat durch Addition von Methylbromid an die frei gemachten Basen Tetramethylammoniumbromid darzustellen, um dieses Salz sodann in derselben Weise in Trimethylamin überzuführen, wie oben das Tetramethylammoniumchlorid.

Zu diesem Zwecke trieb ich die Basen unter Zuhülfenahme eines Wasserstoffstromes mit Kaliumhydroxyd aus, trocknete dieselben mittels Aetzkalk und leitete sie in gut gekühlten absoluten Alkohol. In diese alkoholische Lösung der Basen leitete ich sodann Methylbromid unter beständiger Abkühlung bis zur Sättigung ein. Das Methylbromid wurde hergestellt durch Eintropfen von Brom in Methylalkohol, in welchem amorpher Phosphor suspendirt war.

Schon nach kurzem Einleiten schied sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, dessen Menge zunahm, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden war. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

0,2266 des bei 100^0 getrockneten Salzes erforderten 14,5 CC $^1/_{10}$N Silbernitratlösung zur Titration, entsprechend 0,1160 Br = 51,19 %. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol gebrauchten 0,2848 des bei 100^0 getrockneten Salzes 18,4 CC $^1/_{10}$N Silberlösung, gleich 0,1472 Br = 51,68 %.

Gefunden:		Berechnet für
Direct gefällt:	Umkrystallisirt:	$(CH^3)^4NBr$:
51,19 %	51,68 %	51,94 % Br.

Demnach bestand schon das ausgefällte, mit Alkohol ausgewaschene Salz aus fast reinem Tetramethylammoniumbromid.

Es entstand die Frage, ob sich behufs Zerlegung des Tetramethylammoniumbromids das Silberoxyd nicht durch Bleioxyd ersetzen lasse, da doch das Bleibromid fast unlöslich ist. Jedoch gelang es mir weder durch Kochen mit Wasser und Bleiglätte, noch mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, das Tetramethylammoniumbromid vollständig zu zerlegen.

Ich zersetzte daher einen Theil des durch directe Fällung erhaltenen Tetramethylammoniumbromids mit feuchtem Silberoxyd, unterwarf die getrocknete Base der trocknen Destillation im Wasserstoffstrome und fing das gebildete Trimethylamin in Salzsäure auf. Die salzsaure Lösung wurde wiederum mit überschüssigem Platinchlorid eingetrocknet und ergab nach dem Behandeln mit Aetheralkohol und Trocknen bei 100° aus 0,7602 Substanz 0,2796 Pt = 36,73%.

Gefunden:	Berechnet für $[(CH^3)^3NHCl]^2PtCl^4$:
36,73%	36,87% Pt.

Endlich versuchte ich noch, freilich mit nicht befriedigendem Resultat, anstatt von dem rohen Trimethylaminchlorhydrat auszugehen, eine alkoholische Ammoniaklösung als Material zur Darstellung des Trimethylamins nach der soeben beschriebenen Methode zu benutzen. Ich stellte mir daher eine Lösung von reinem trockenem Ammoniak in absolutem Alkohol her und leitete in dieselbe Methylbromid bis zur Sättigung ein. Alsbald erhielt ich auch hierbei einen weissen krystallinischen Niederschlag, der abgesaugt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurde. Nach dem Trockenen bei 100° erforderten 0,4764 des Salzes zur Titration 40,1 CC $^1/_{10}$N Silberlösung = 0,3208 Br = 67,34%.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^4NBr$:
67,34%	51,94% Br.

Mit Kalilauge erwärmt, entwickelte das Salz reichliche Mengen ammoniakalischer Dämpfe. Das erhaltene Produkt dürfte daher im wesentlichen aus einem Gemisch von Tetramethylammoniumbromid mit Bromammonium und geringen

Mengen bromwasserstoffsauren Methyl- und Dimethylamins bestehen.

Nach den vorstehend beschriebenen Versuchen kann ich als bequemste und billigste Methode zur Darstellung von reinem Trimethylamin empfehlen, von dem käuflichen rohen Trimethylaminchlorhydrat auszugehen. Aus diesem werden die Basen in Freiheit gesetzt und in die alkoholische Lösung derselben Methylbromid eingeleitet; das gebildete Tetramethylammoniumbromid wird mit Silberoxyd zerlegt und aus der über Schwefelsäure getrockneten Ammoniumbase durch trockene Destillation des Trimethylamin abgespalten.

Tetramethylammoniumbromid.

Das Tetramethylammoniumbromid ist, soviel mir bekannt, bisher noch nicht genauer beschrieben worden.

Dieses Salz stellt weisse, ziemlich luftbeständige Krystalle dar, welche anscheinend dem rhombischen Systeme angehören. Aus Wasser erhält man es beim Verdunsten über Schwefelsäure meist in Form von treppenförmig angeordneten Krystallgruppen, bisweilen in Octaëdern. Aus Eisessig krystallisirt es in Säulchen, aus verdünntem Alkohol in grossen, aus Octaëdern zusammengesetzten Blättern.

In Wasser ist das Tetramethylammoniumbromid sehr leicht löslich. Ebenso wird es von siedendem Eisessig leicht gelöst. In kaltem absolutem Alkohol ist es sehr wenig löslich, etwas leichter in siedendem. Verdünnter Alkohol nimmt das Salz leicht auf, besonders in der Wärme. Aether und Aceton vermögen es nicht zu lösen.

Die Darstellung des Allenyltrimethylammoniumhydroxyds $(CH^3)^3N \cdot CH^2 \cdot C \vdots CH$, eines Homologen des Trime-
$\qquad\quad |$
$\qquad\; OH$

thylacetenylammoniumhydroxyds, hoffte ich auf demselben Wege ausführen zu können, auf welchem Bode zu der Acetenylbase gelangte, indem ich nämlich die doppelte

Bindung des Allyltrimethylammoniumhydroxyds durch Brom löste und dies bereits von Weiss dargestellte Dibromid mit alkoholischer Kalilauge behandelte.

Zur Gewinnung des Dibromids verfuhr ich nach den Angaben von Weiss, indem ich Allyljodid mit überschüssiger dreissigprozentiger Trimethylaminlösung zusammenbrachte. Schon beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten trat eine heftige Reaction unter starker Erwärmung ein. Die Mischung wurde darauf sechs Stunden lang in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Die nach dem Erkalten gebildete Krystallmasse wurde abgesaugt, mit wenig kalten absoluten Alkohols ausgewaschen und darauf durch Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst. Dabei blieb eine geringe Menge eines in absolutem Alkohol unlöslichen weissen amorphen Körpers zurück, von welchem abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde durch Zusatz von Aether gefällt, der entstandene Krystallbrei abgesaugt, mit Alkoholäther ausgewaschen und im Exsiccator über Aetzkalk getrocknet. Es waren weisse, hygroskopische Kryställchen, welche bei 104^0 schmolzen. Den Jodgehalt des Präparates bestimmte ich durch directe Fällung mit salpetersaurem Silber und Ansäuern mit Salpetersäure. Ich erhielt aus

0,2068 Substanz 0,2140 AgJ = 0,1156 J = 55,89$^0/_0$.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3\overset{\displaystyle J}{\underset{|}{N}} . C^3H^5$:
55,89$^0/_0$	55,94$^0/_0$ J.

Das so erhaltene Trimethylallylammoniumjodid wurde in Wasser gelöst und mit überschüssigem Chlorsilber digerirt. Darauf wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Es resultirte eine weisse, sehr hygroskopische Krystallmasse, von welcher ich einen Theil in salzsäurehaltigem Wasser löste und durch Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz verwandelte. Dasselbe stellte nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser grosse gelbrothe, bei 215^0 unter Zersetzung schmelzende, octaëdrische Krystalle dar. 0,1462 des bei 100^0 getrockneten Salzes lieferten 0,0468 Pt = 32,01$^0/_0$.

Gefunden: Berechnet für $\left[(CH^3)^3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}} . C^3H^5\right]^2 PtCl^4$:

32,01% 32,02% Pt.

Ein weiterer Theil des Trimethylallylammoniumchlorids wurde in absolutem Alkohol gelöst und in eine überschüssige Menge alkoholischer Bromlösung gegossen. Beim Stehen an einem kalten Orte krystallisirten schön ausgebildete goldgelbe Nadeln heraus. Dieselben wurden abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Aus den Mutterlaugen wurde durch freiwilliges Verdunsten eine zweite Krystallisation erhalten. 0,3678 dieses Perbromids wurden mit Silbernitrat und starker Salpetersäure in ein Glasrohr eingeschmolzen und zwei Stunden lang auf 180° erhitzt. Es resultirten 0,6958 AgBr = 0,2960 Br = 80,47%.

Gefunden: Berechnet für $(CH^3)^3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{N}} . C^3H^5Br^2 + 2Br$:

80,47% 80,00% Br.

Dieses Perbromid wurde mit Alkohol gekocht, bis die Lösung farblos geworden war. Beim Erkalten schieden sich die weissen, atlasglänzenden, sternförmig gruppirten Blättchen des Trimethylallyldibromidammoniumbromids aus. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol, schwieriger in kaltem. In Chloroform und in Aether ist es unlöslich. Es schmilzt bei 173°. 0,3156 des Dibromids erforderten zur Titration mittels $^1/_{10}$N Silberlösung 9,3 CC = 0,0744 Br = 23,57% Br.

0,4415 der Substanz lieferten durch directe Fällung mit Silbernitrat und Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure 0,2462 AgBr = 0,1047 Br = 23,71% Br.

Gefunden: Berechnet für $(CH^3)^3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{N}} . C^3H^5Br^2$

23,57%; 23,71% 23,51% Br am Stickstoff.

Derselbe Körper lässt sich auch erhalten, indem man von dem Trimethylallylammoniumbromid ausgeht. Dieses

Bromid entsteht durch directe Addition von Allylbromid und Trimethylamin. Die Vereinigung dieser beiden Körper tritt, wie bei dem Allyljodid und Trimethylamin, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Reaction und lebhafter Wärmeentwickelung ein. Beim Erkalten krystallisirte das Bromid in wohlausgebildeten, farblosen, hygroskopischen, säulenförmigen Krystallen. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol ergaben 0,3979 des bei 100° getrockneten Salzes mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt 0,4154 AgBr = 0,1767 Br = 44,40% Br.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N(Br) . C^3H^5$
44,40% Br	44,44% Br.

Durch Behandeln der alkoholischen Lösung dieses Trimethylallylammoniumbromids mit überschüssiger alkoholischer Bromlösung entstehen die schönen rothgelben Nadeln des Trimethylallyldibromidammoniumperbromids $(CH^3)^3N(Br) . C^3H^5Br^2 + 2Br$, dessen alkoholische Lösung bei längerem Kochen Brom abspaltet und beim Erkalten die seideglänzenden Blättchen des Trimethylallyldibromidammoniumbromids $(CH^3)^3N(Br) . C^3H^5Br^2$ ausscheidet, welche bei 173° schmolzen.

Ich löste das so erhaltene Salz in Wasser, digerirte die Lösung mit überschüssigem Chlorsilber und versetzte das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat mit Goldchlorid im Ueberschuss. Den entstandenen citronengelben Niederschlag des Golddoppelsalzes krystallisirte ich aus salzsäurehaltigem Wasser um, und erhielt so ein in citronengelben Nadeln krystallisirendes Salz. Dasselbe ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem Wasser. Es schmilzt bei 148°.

0,3786 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1248 Au = 32,96% Au.

Gefunden: Berechnet für $(CH^3)^3N \,.\, C^3H^5Br^2 \,.\, AuCl^3$:
$\hspace{11em}|$
$\hspace{11em}Cl$

32,96% 32,85% Au.

Weiss[17]) giebt an, er habe durch Zusatz von Goldchlorid zu der mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung des Dibromids, ohne vorheriges Behandeln mit Chlorsilber, ein Salz der Formel $(CH^3)^3N \,.\, C^3H^5Br^2 \,.\, AuCl^3$ er-
$\hspace{9em}|$
$\hspace{9em}Cl$

halten, welches in Wasser ziemlich leicht löslich sei und in goldglänzenden Blättchen krystallisire.

Ich erhielt auf diese Weise nach dem Umkrystallisiren lange, rothgelbe Nadeln.

0,4434 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1391 Au = 31,37%

0,3224 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1012 Au = 31,38%

Nach nochmaligen Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser erhielt ich aus 0,2182 des bei 100° getrockneten Salzes 0,0688 Au = 31,43%. Wiederum umkrystallisirt ergab das Salz aus 0,2538 der bei 100° getrockneten Substanz 0,0796 Au = 31,36% Au. Der Versuch wurde unter Anwendung eines grossen Ueberschusses Goldchlorid wiederholt, jedoch mit dem gleichen Ergebnis. Das in Gestalt von röthlich gelben Nädelchen erhaltene Goldsalz lieferte, bei 100° getrocknet aus 0,3346 Substanz 0,1070 Au = 31,97%. Die wässerige Lösung des Salzes wurde nun mit Salzsäure angesäuert und mit einem grossen Ueberschuss Goldchlorid längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Das umkrystallisirte Golddoppelsalz zeigte wiederum die röthlichgelbe Farbe und lieferte aus 0,4113 der bei 100° getrockneten Substanz 0,1301 Au = 31,63% Au.

Gefunden: 31,37%; 31,38%; 31,43%; 31,36%; 31,97%; 31,63% Au.

Berechnet für $(CH^3)^3N \,.\, C^3H^5Br^2AuCl^3$ = 32,85% Au.
$\hspace{6em}|$
$\hspace{6em}Cl$

17) J. Weiss, Zeitschr. für Naturw. LX. p. 267.

Einwirkung von einem Molekül alkoholischer Kalilauge auf das Trimethylallyldibromidammoniumbromid.

Eine alkoholische Lösung des Trimethylallyldibromidammoniumbromids wurde mit einem Molekül alkoholischer Kalilauge in der Kälte versetzt. Es trat eine geringe Erwärmung ein; gleichzeitig erfolgte eine Abscheidung von Bromkalium. Das Filtrat wurde im Wasserbade eingedampft. Es blieb eine weisse, neutrale Krystallmasse zurück, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in schön ausgebildeten, farblosen, bittersalzähnlichen Säulchen erhalten wurde. Das Salz ist in Wasser, Alkohol und warmem Choroform leicht löslich. In kaltem Chloroform löst es sich nur wenig auf. In Aether ist es unlöslich. Es schmilzt bei 165°. Wenige Grade höher zersetzt es sich.

0,7940 der bei 100° getrockneten Krystalle verlangten zur Titration 30,7 CC $^{1}/_{10}$ N. Silberlösung = 0,2456 Br = 30,93 %. 0,2393 lieferten, in Wasser gelöst, mit Silbernitrat versetzt und mit Salpetersäure angesäuert 0,1706 AgBr, entsprechend 0,0727 Br = 30,33 % Br.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N . C^3H^4Br$ (N–Br)
30,93 %	an Stickstoff gebundenes Brom:
30,33 %	30,88 % Br.

0,3512 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben, mit Silbernitrat und starker Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt, 0,5102 AgBr = 0,2171 Br = 61,81 %.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N . C^3H^4Br$ (N–Br)
61,81 %	61,78 % Gesammtbrom.

Es findet somit durch Einwirkung von einem Molekül alkoholischer Kalilauge auf ein Molekül Trimethylallyldibromidammoniumbromid eine Abspaltung von Bromwasserstoff statt nach der Formel:

$$(CH^3)^3\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{N} . C^3H^5Br^2 + KOH = KBr + H^2O + (CH^3)^3\underset{\underset{\displaystyle Br.}{|}}{N} . C^3H^4Br.$$

Die Abspaltung des Bromwasserstoffs findet in der Seitenkette $.C^3H^5Br^2$ statt, indem dieselbe in die Gruppe $.C^3H^4Br$ übergeht; diese Gruppe muss eine doppelte Bindung besitzen. Der entstandene Körper wäre mithin als Trimethylmonobromallylammoniumbromid anzusprechen. Seine Zusammensetzung wird bestätigt durch die Analysen des Gold- und Platin-Doppelsalzes. sowie durch sein Verhalten gegen Brom.

Auf die Frage, welches der beiden Bromatome in Form von Bromwasserstoff abgespalten worden ist, komme ich später zurück.

Trimethylmonobromallylammonium-platinchlorid.

$$\left[(CH^3)^3\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{N} . C^3H^4Br\right]^2 PtCl^4.$$

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes wurde die wässerige Lösung des Trimethylmonobromallylammoniumbromids mit überschüssigem Chorsilber digerirt, das entstandene Chlorid abfiltrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Das Platindoppelsalz bildet, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen oder Täfelchen von rothbrauner Farbe. Bei etwa 190° beginnt es sich zu schwärzen, bei 220° schmilzt es unter völliger Zersetzung. 0,1870 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0476 Pt = 25,45 %.

Gefunden:	Berechnet für $\left[(CH^3)^3\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{N} . C^3H^4Br\right]^2 PtCl^4$
25,45 %	25,50 %

Trimethylmonobromallylammoniumgoldchlorid.

$$(CH^3)^3\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{N} . C^3H^4Br . AuCl^3 .$$

Die wie oben zur Darstellung des Platinsalzes mittels Chlorsilber in das Chlorid übergeführte Lösung des Trimethylmonobromallylammoniumbromids wurde nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure mit Goldchlorid versetzt. Der sofort entstandene blassgelbe Niederschlag wurde abfiltrirt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Ich erhielt das Salz auf diese Weise in Form von schwefelgelben Nädelchen oder Blättchen, welche bei 181^{0} schmelzen. Das Goldsalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter wird es von heissem Wasser aufgenommen.

0,3120 der bei 100^{0} getrockneten Substanz ergaben 0,1183 Au = 37,90%.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N . C^3H^4Br . AuCl^3$ (N mit Cl verbunden):
37,90%	37,98 Au.

Einwirkung von Brom auf das Trimethylmonobromallylammoniumbromid.

Um zu beweisen, dass thatsächlich durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf ein gleiches Molekül Trimethylallyldibromidammoniumbromid eine Abspaltung von Bromwasserstoff in der Seitenkette $. C^3H^5Br^2$ stattgefunden hatte und dass dadurch die mit einer doppelten Bindung versehene Gruppe $. C^3H^4Br$ entstanden war, versuchte ich, diese doppelte Bindung durch Addition von Brom zu lösen. Es musste dadurch die Gruppe $. C^3H^4Br$ in $. C^3H^4Br^3$ übergehen, und ein Körper entstehen, der als ein Trimethyltribrompropylammoniumbromid oder als Trimethylmonobromallyldibromidammoniumbromid aufzufassen wäre.

Zu diesem Zwecke wurde das Bromid in Chloroform gelöst und mit einer überschüssigen Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, vermischt. Sofort schied sich ein öliges Perbromid aus, welches nach längerem Stehen zu einer rothbraunen, harten Krystallkruste erstarrte.

Durch längeres Kochen mit absolutem Alkohol wurden die Krystalle dieses Perbromids zu einer farblosen Flüssig-

keit gelöst, welche nach dem Erkalten auf Zusatz von etwas Aether farblose Krystallblättchen abschied.

Diese Krystalle schmolzen bei 156⁰. In Wasser sowie in Alkohol sind dieselben leicht löslich, unlöslich in Aether und in Chloroform.

0,5146 der bei 100⁰ getrockneten Verbindung wurden in Wasser gelöst, mit 20 CC. $^1/_{10}$ N. Silberlösung versetzt und mit Salpetersäure angesäuert. Im Filtrat wurde der Silberüberschuss, nach Zusatz von Eisenalaun, mit $^1/_{10}$ N. Rhodanlösung zurückgemessen. Es wurden verbraucht 7,7 CC. Mithin waren zur Ausfällung des am Stickstoff stehenden Broms 12,3 CC $^1/_{10}$ N. Silberlösung erfordert worden, entsprechend 0,0984 Br = 19,12 %.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N \,.\, C^3H^4Br^3$: (N—Br)
19,12 %	19,09 % Br.

0,3836 des bei 100⁰ getrockneten Salzes lieferten, mit Silber nitrat und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf 180⁰ erhitzt 0,6878 AgBr = 0,2926 Br = 76,27 % Br.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3 \,.\, N \,.\, C^3H^4Br^3$ (N—Br.)
76,27 %	76,37 % Gesammtbrom.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass in der That im Trimethylmonobromallylammoniumbromid eine doppelte Bindung vorhanden ist, welche durch Anlagerung zweier Atome Brom gelöst werden kann:

$$\underset{\displaystyle\mathrm{Br}}{(CH^3)^3\overset{}{N}} \,.\, C^3H^4Br + 2Br = \underset{\displaystyle\mathrm{Br}}{(CH^3)^3N} \,.\, C^3H^4Br^3$$

Verhalten des Trimethylmonobromallylammoniumbromids gegen alkoholische Kalilauge.

Durch nochmalige Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Trimethylmonobromallylammoniumbromid hoffte ich zu einem Homologen des Trimethylacetenylammonium-

hydroxyds, dem Trimethylallenylammoniumhydroxyd, zu gelangen. Die Gruppe . C^3H^4Br konnte durch abermalige Abspaltung von Bromwasserstoff in . C^3H^3 übergehen, indem eine dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome eintrat, wie es Bode für die Gruppe . C ⋮ CH des Trimethylacetenylammoniumhydroxyds nachgewiesen hat.

Ich fügte daher zu der alkoholischen Auflösung des Trimethylmonobromallylammoniumbromids ein gleiches Molekül alkoholischer Kalilauge zu. Wiederum trat unter geringer Erwärmung eine Abscheidung von Bromkalium ein. Das alkoholische Filtrat reagirte vollkommen neutral; die Kalilauge hatte mithin nicht auf das am Stickstoff stehende Brom Hydroxyl einführend gewirkt, sondern hatte in der Seitenkette wiederum Bromwasserstoff abgespalten. Die Bestätignng dieser Annahme ergab die Analyse des entstandenen Körpers und seines Golddoppelsalzes.

Die erhaltene alkoholische Lösung lieferte auf Zusatz von etwas Aether ein zartes, weisses Krystallmehl. Die Krystalle sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich. In Chloroform und in Aether lösen sie sich nicht. Sie schmelzen bei 178° — 179°.

Eine direckte Titration des Broms war in diesem Körper bei Anwenduug von Kaliumchromat als Indikator nicht ausführbar. Die röthliche Färbung des Silberchromats schlug sofort in ein schmutziges Grün um.

Dagegen liess sich das Bromid nach der Volhard'schen Methode leicht titriren.

0,173 der bei 100° getrockneten Substanz wurden in Wasser gelöst, mit 20 CC. $^1/_{10}$ N. Silberlösung versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und im Filtrat nach Zusatz von Eisenalaun mittels $^1/_{10}$ N. Rhodanlösung der Silberüberschuss zurückgemessen. Es wurden verbraucht 10,35 CC Rhodanlösung.

Mithin erforderten 0,173 des Bromids 9,65 CC $^1/_{10}$ N. Silberlösung = 0,0772 Br = 44,50%. 0,2444 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt 0,2568 AgBr = 0,1093 Br = 44,72%.

Gefunden: Berechnet für $(CH^3)N . C^3H^3$:
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | $
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad Br$

44,50%; 44,72% 44,57% Br.

Die alkoholische Lösung des auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Bromids $(CH^3)^3N . C^3H^3$ lieferte auf Zusatz
$|$
Br
einer äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge abermals eine Abscheidung von Bromkalium. Gleichzeitig zeigte das Filtrat eine stark alkalische Reaction. Es war folglich durch die Einwirkung des dritten Moleküls alkoholischer Kalilauge die freie Base $(CH^3)^3N . C^3H^3$ entstanden.
$|$
OH

Da die Base nach kurzer Zeit sich unter Abspaltung von Trimethylamin zu zersetzen begann, übersättigte ich die alkoholische, frisch bereitete Lösung mit Chlorwasserstoffsäure. Dabei fiel eine geringe Menge Chlorkalium aus. Das Filtrat sollte zur Darstellung des Platin- und Gold-Doppelsalzes dienen. In dieser salzsauren Lösung wurde zwar durch Zusatz von Platinchlorid eine Fällung hervorgerufen, jedoch liess sich das erhaltene Doppelsalz nicht durch Umkrystallisiren reinigen. Bei dem Versuche, die Verbindung durch Erwärmen in salzsäurehaltigem Wasser zu lösen, trat völlige Zersetzung unter Abscheidung von Platin ein. In verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol löste sich das Doppelsalz ziemlich leicht; beim freiwilligen Verdunsten blieb jedoch nur eine harzartige, zur Analyse nicht geeignete Masse zurück. Es ist dies um so auffälliger, als das von Bode dargestellte Trimethylacetenylammoniumplatinchlorid sehr beständig und äusserst krystallisationsfähig ist.

Goldchlorid bewirkte in obiger salzsaurer Lösung ebenfalls eine Fällung, welche durch längeres Erhitzen mit Wasser reduzirt wurde. Dagegen gelang es, das Golddoppelsalz durch freiwilliges Verdunsten der mit Salzsäure angesäuerten Lösung in verdünntem Alkohol in gelben, in Wasser kaum löslichen Krystallschuppen zu gewinnen.

Das direckt gefällte, mit Alkohol ausgewaschene und bei 100° getrocknete Goldsalz ergab aus 0,2702 Substanz 0,1216 Au = 45,00%.

Nach dem Umkrystallisiren erhielt ich aus 0,2248 der bei 100° getrockneten Krystalle 0,1012 Au = 45,01 Au.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N . C^3H^3 . AuCl^3$: (mit Cl an C^3H^3)
45,00%; 45,01%	45,01% Au.

Aus den Mutterlaugen resultirten einige röthliche Krytallschuppen, deren Menge jedoch zu gering war, um mit Erfolg eine Goldbestimmung ausführen zu können.

Einwirkung von Brom auf das Bromid $(CH^3)^3N . C^3H^3 .$ | Br

Um zu entscheiden, ob die durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus der Seitenkette $. C^3H^4Br$ des Trimethylmonobromallylammoniumbromids hervorgegangene Gruppe $. C^3H^3$ in der That eine dreifache Bindung, bezüglich zwei doppelte Bindungen besitzt, studirte ich die Einwirkung von Brom auf die alkoholische Lösung der Verbindung $(CH^3)^3N . C^3H^3$ | Br.

Enthielt die Gruppe $. C^3H^3$ eine dreifache Bindung, so mussten, unter Lösung der mehrfachen Bindungen, vier Atome Brom addirt werden, indem ein Körper entstand, welchem die Formel $(CH^3)^3N . C^3H^3Br^4$ | Br zukommen musste.

Ich löste also das Bromid in Alkohol und setzte eine alkoholische Bromlösung in reichlichem Ueberschuss zu. Alsbald schieden sich schön ausgebildete dunkelgelbbraun gefärbte Tafeln eines Perbromids aus. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt und längere Zeit mit Alkohol gekocht, bis eine farblose Lösung erfolgt war. Diese wurde nach dem Erkalten mit Aether geschichtet und in ein Ge-

fäss über Aetzkalk gestellt. Es wurden auf die Weise schön ausgebildete, grosse Krystalle erhalten, wogegen das Salz an feuchter Luft in Form eines gelblichen Oeles herausfiel.

Die Krystalle sind etwas hyproskopisch. Sie lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht aber in Aether auf. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 187°.
0,8870 des bei 100° getrockneten Salzes verbrauchten, unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator, 26,45 CC $^1/_{10}$ N. Silberlösung, entsprechend 0,2116 Br = 23,85% am Stickstoff stehenden Broms.
0,3108 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben, mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt, 0,5134 AgBr = 0,2184 Br = 70,27%. In derselben Weise behandelt, lieferten 0,4018 Substanz 0,6630 AgBr = 0,2821 Br = 70,21% Br.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N . C^3H^3Br^4$ (mit Br am N)
Brom am Stickstoff: 23,85%	16,06%
Gesammtbrom: 70,27%; 70,21%.	80,32%.

Es ist also ein Bromadditionsprodukt obiger Zusammensetzung nicht gebildet worden.

Dagegen stimmen die erhaltenen Daten sehr wohl auf ein um zwei Atome Brom ärmeres Salz der Formel $(CH^3)^3N . C^3H^3Br^2$.
(mit Br am N)

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N . C^3H^3Br^2$ (mit Br am N)
Brom am Stickstoff 23,85%	23,62%
Gesammtbrom 70,27%; 70,21%.	70,79%.

Aus vorstehenden Analysen ergiebt sich 1) dass der Gruppe . C^3H^3 eine ringförmige Constitution mit einer doppelten Bindung

$$\cdot\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}\!\!<\!\!\begin{array}{c}CH\\ \|\\ CH\end{array}$$

zukommt, welche durch Auf-

nahme von zwei Atomen Brom unter Lösung der doppelten Bindung in

$$\overset{H}{\underset{|}{}}\;.C\begin{cases}CHBr\\ |\\ CHBr\end{cases}$$

übergeht. Die durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Trimethylmonobromallylammoniumbromid entstehende Base ist mithin zwar isomer mit Trimethylallenylammoniumhydroxyd, aber dem Trimethylacetenylammoniumhydroxyd nicht analog constituirt. Die neue Base wäre vielmehr als Trimethyltrimethinammoniumhydroxyd zu bezeichnen. Das aus dem Bromid derselben durch Einwirkung von Brom entstandene Dibromid wäre demnach als Trimethyltrimethindibromidammoniumbromid anzusprechen.

2) folgt aus der Constitution des Trimethyltrimethinammoniumhydroxyds, dass das Trimethylmonobromallylammoniumbromid, welches als erstes Einwirkungsprodukt der alkoholischen Kalilauge aus dem Trimethylallyldibromidammoniumbromid resultirte, in der Seitenkette $.C^3H^4Br$ in der γ Stellung bromirt ist, oder dass die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf das Dibromid durch folgende Constitutionsformeln zu illustriren ist:

a) $$\underset{\underset{Br}{|}}{(CH^3)^3N}\;.\,CH^2.\,CHBr\,.\,CH^2Br + KOH = H^2O + KBr + \underset{\underset{Br.}{|}}{(CH^3)^3N}\,.\,CH^2\,.\,CH : CHBr$$

b) $$\underset{\underset{Br.}{|}}{(CH^3)^3N}\;.\,CH^2\,.\,CH : CHBr + KOH = H^2O + KBr + \underset{\underset{Br}{|}}{(CH^3)^3N}\,.\,CH\begin{cases}CH\\ \|\\ CH\end{cases}$$

c) $$\underset{\underset{Br}{|}}{(CH^3)^3N}\,.\,CH\begin{cases}CH\\ \|\\ CH\end{cases} + KOH = KBr + \underset{\underset{OH}{|}}{(CH^3)^3N}\,.\,CH\begin{cases}CH\\ \|\\ CH\end{cases}$$

Würde bei der Einwirkung des ersten Moleküls alkoholischer Kalilauge das in der γ Stellung stehende Brom-

atom eliminirt, so wäre durch weitere Bromwasserstoffabspaltung die Schliessung eines Ringes ohne Annahme einer molekularen Umlagerung unmöglich. Zu einer solchen Annahme liegt aber durchaus keine Veranlassung vor, während die vorstehende Darstellung die beobachteten Erscheinungen in ungezwungener und ausreichender Weise zu erklären im Stande ist.

Ferner kann die Ringschliessung nicht schon bei der ersten Abspaltung von Bromwasserstoff stattgefunden haben, weil dann ein Salz der Formel $(CH^3)^3\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{N}} . CH\left|\begin{matrix}\diagup CHBr \\ \diagdown CH^2\end{matrix}\right.$ entstanden wäre. Ein solches ist aber nicht gebildet worden, wie durch die Addition zweier Bromatome an das Trimethyl-γ-monobromallylammoniumbromid zur Genüge bewiesen ist.

Zur weiteren Erhärtung der vorstehend beschriebenen Beobachtungen stellte ich mir aus dem Trimethyltrimethindibromidammoniumbromid noch das Platin- und Gold-Doppelsalz her.

Trimethyltrimethindibromidammoniumplatinchlorid.

$$\left[(CH^3)^3\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{N}} . CH\left|\begin{matrix}\diagup CHBr \\ \diagdown CHBr\end{matrix}\right.\right]^2 PtCl^4 .$$

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde das Bromid durch Behandeln der wässerigen Lösung mit überschüssigem Chlorsilber in das Chlorid $(CH^3)^3\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{N}} . CH\left|\begin{matrix}\diagup CHBr \\ \diagdown CHBr\end{matrix}\right.$ übergeführt und die Lösung desselben, nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure, mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Das entstandene Platindoppelsalz schied sich sofort in Form kleiner Blättchen aus. Dieselben wurden abfiltrirt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. So behandelt

stellte das Salz grosse braunrothe Tafeln dar, welche leicht in warmem Wasser, schwieriger in kaltem Wasser löslich sind. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 232° gefunden; bei derselben Temperatur beginnt das Salz sich zu zersetzen.
0,4082 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0858 Pt = 21,01% Pt.

Gefunden: Berechnet für $\left[(CH^3)^3N \,.\, CH \begin{matrix} \diagup CHBr \\ | \\ \diagdown CHBr \end{matrix} \atop {| \atop Cl} \right] {}^2PtCl^4$

21,01% Pt. 20,95% Pt.

Trimethyltrimethindibromidammonium-goldchlorid.

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{(CH^3)^3N} \,.\, CH \begin{matrix} \diagup CHBr \\ | \\ \diagdown CHBr \end{matrix} \quad Au\,Cl^3 .$$

Die durch Umsetzen mit überschüssigem Chlorsilber aus dem Bromid erhaltene Lösung des Chlorids wurde mit Salzsäure und darauf mit Goldchlorid versetzt. Der abgeschiedene gelbe Niederschlag stellte nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser citronengelbe Tafeln dar, welche bei 193° schmelzen. In Alkohol ist das Salz unlöslich, von kaltem Wasser wird es wenig, leicht aber von heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen.
0,2592 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,0852 Au = 32,86% Au.

Gefunden: Berechnet für $\underset{\underset{Cl}{|}}{(CH^3)^3N} \,.\, HC \begin{matrix} \diagup CHBr \\ | \\ \diagdown CHBr \end{matrix} \quad AuCl^3$

32,86% Au. 32,94% Au.

Verhalten des Trimethyltrimethindibromid-ammoniumbromids beim Kochen mit Silbernitrat.

Durch Kochen mit Silbernitrat beabsichtigte ich, an Stelle der beiden Bromatome der Gruppe $.\,HC \begin{matrix} \diagup CHBr \\ | \\ \diagdown CHBr \end{matrix}$ Hy-

droxyle einzuführen, um auf diese Weise zu einem Körper

$$(CH^3)^3N(NO^3).HC\begin{cases}CH.OH\\ |\\ CH.OH\end{cases}$$ zu gelangen.

Nachdem das auf Zusatz des ersten Moleküls Silbernitrat ausgeschiedene Bromsilber abfiltrirt war, zeigte sich jedoch, dass selbst nach mehrstündigem Kochen eine Abscheidung von Bromsilber nicht weiter stattfand. Auch nachdem ich die Lösung mit Salpetersäure angesäuert hatte, konnte ich durch weiteres Kochen eine Ausfällung von Bromsilber nicht bewirken.

Ich fällte daher das Silber mittels Salzsäure aus und überliess das Filtrat der freiwilligen Verdunstung über Aetzkalk. Nach längerem Stehen erhielt ich eine in Wasser leicht lösliche, strahlig-krystallinische Masse, welche sich in Alkohol etwas schwerer, nicht aber in Aether löste Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und durch Ueberschichten mit Aether in Form zarter, gelblichweisser Krystallschüppchen erhalten, welche bei 133^0 schmelzen.

Eine Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale ergab aus 0,2634 der bei 100^0 getrockneten Substanz 0,0958 H^2O und
0,2221 CO^2 entsprechend
0,01064 H = 4,03 % und
0,06057 C = 22,99 %.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N(NO^3).HC\begin{cases}CHBr\\ |\\ CHBr\end{cases}$
H = 4,03 %	3,75 %
C = 22,99 %	22,50 %

Es war mithin durch das Kochen mit Silbernitrat die Seitenkette nicht verändert worden. Nur das am Stickstoff stehende Bromatom war gegen den Salpetersäurerest ausgetauscht worden.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Trimethylallyldibromidammoniumbromid.

Die Einwirkung des feuchten Silberoxyds auf Trimethylallyldibromidammoniumbromid vollzieht sich in etwas anderer Weise, als die der alkoholischen Kalilauge.

Fügt man zu der wässerigen Lösung des Dibromids eine berechnete Menge (ein Molekül) Silberoxyd hinzu, so entsteht dasselbe Einwirkungsprodukt wie durch Behandeln mit einem Moleküle alkoholischer Kalilauge. Das neutral reagirende Filtrat lieferte nach dem Umsetzen mit Chlorsilber ein Goldsalz, welches aus salzsäurehaltigem Wasser in schwefelgelben Blättchen krystallisirte. Durch seinen Schmelzpunkt, welcher bei 181° gefunden wurde, seine Löslichkeitsverhältnisse und seinen Goldgehalt erwies sich das Salz als Trimethyl-γ-monobromallylammoniumgoldchlorid.

0,3310 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,1254 Au = 37,88 %.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N(Cl) . C^3H^4BrAuCl^3$:
37,88 %.	37,95 % Au.

Lässt man dagegen einen Ueberschuss feuchten Silberoxyds auf das Trimethylallyldibromidammoniumbromid einwirken, so erhält man ein stark alkalisch reagirendes Filtrat, welches jedoch, als wässerige Lösung aufbewahrt, alsbald Trimethylamin abspaltet. Die mit Salzsäure neutralisirte Base lieferte beim Eindampfen ein sehr hygroskopisches Chlorid, welches zur Analyse nicht geeignet erschien. Ich stellte mir deshalb aus demselben das Platin- und Goldsalz her.

Das Platindoppelsalz bildet, aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt, pomeranzengelbe Blättchen, welche bei etwa 190° sich zu schwärzen beginnen und bei 220° unter Zersetzung schmelzen. In heissem Wasser ist es leicht löslich, weniger in kaltem.

0,6888 des bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,1760 Pt = 25,55 %.

Gefunden: Berechnet für $\left[\begin{matrix}(CH^3)^3N . C^3H^4Br \\ | \\ Cl\end{matrix}\right]^2 PtCl^4$:

25,55 %. 25,50 % Pt.

Das erhaltene Salz ist mithin identisch mit Trimethyl-γ-monobromallylammoniumplatinchlorid.

Ebenso erwies sich das in analoger Weise erzeugte Goldsalz als Trimethyl-γ-monobromallylammoniumgoldchlorid. Es bildete citronengelbe Blättchen, welche bei 181° schmolzen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, von heissem wird es in reichlicher Menge aufgenommen. 0,4422 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1682 Au = 38,03 %.

Gefunden: Berechnet für $\begin{matrix}(CH^3)^3N . C^3H^4Br . AuCl^3 \\ | \\ Cl\end{matrix}$

38,03 % 37,95 % Au.

Während also durch alkoholische Kalilauge zuerst in der Seitenkette eine zweimalige, nach einander sich vollziehende Abspaltung von Bromwasserstoff stattfindet, und erst durch das dritte Molekül Kaliumhydroxyd das am Stickstoff stehende Bromatom durch Hydroxyl ersetzt wird, wirkt das feuchte Silberoxyd nur einmal Bromwasserstoff abspaltend auf die Seitenkette ein, lässt aber, im Ueberschuss angewendet, die Gruppe . C^3H^4Br unverändert und führt an Stelle des am Stickstoff stehenden Bromatoms Hydroxyl ein.

Dementsprechend wirkt das feuchte Silberoxyd auch auf Trimethyl-γ-monobromallylammoniumbromid nur in der Weise ein, dass die freie Base gebildet, die Seitenkette C^3H^4Br aber nicht angegriffen wird. Denn diese so erhaltene Base lieferte, mit Salzsäure übersättigt, ein Goldsalz, welches in schwefelgelben Nädelchen oder Täfelchen krystallisirte, bei 181° schmolz, und sich durch seine Löslich-

keitsverhältnisse und seinen Goldgehalt als identisch mit Trimethyl-γ-monobromallylammoniumgoldchlorid erwies. 0,2946 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1120 Au = 38,02% Au.

Gefunden: Berechnet für $(CH^3)^3N . C^3H^4Br . AuCl^3$
(am N: | Cl)

38,02%. 37,95% Au.

Bemerkenswerth ist der Unterschied, welchen das homologe Trimethyldibromäthylammoniumbromid $(CH^3)^3.N.CHBr.CH^2Br$ (am N: | Br) in seinem Verhalten gegen feuchtes Silberoxyd zeigt. Dieses Bromid erleidet bekanntlich, wie Bode[18]) nachgewiesen hat, durch Silberoxyd schon in der Kälte unter Abspaltung von Trimethylamin eine tiefergreifende Zersetzung. Bei gelindem Erwärmen schied sich sogar ein starker Silberspiegel an den Gefässwandungen ab.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Trimethylallylammoniumjodid.

Die doppelte Bindung in der Seitenkette des Trimethylallylammoniumjodids versuchte ich durch Anlagerung von Jodwasserstoff zu lösen, um auf diese Weise zu einem Trimethylmonojodpropylammoniumjodid zu gelangen. Der erwartete Körper konnte entweder dem Trimethyläthylidenjodidammoniumjodid homolog sein, welches Bode durch Erhitzen von Jodwasserstoff und Neurin auf 100° erhalten hatte. Dann verlief die Reaction nach der Gleichung:

$$(CH^3)^3\underset{|\atop J}{N} . CH^2 . CH : CH^2 + HJ = (CH^3)^3 . \underset{|\atop J}{N} . CH^2 . CH^2J . CH^3$$

Oder, es konnte nach der Formel:

$$(CH^3)^3\underset{|\atop J}{N} . CH^2 . CH : CH^2 + HJ = (CH^3)^3\underset{|\atop J}{N} . CH^2 . CH^2 . CH^2J$$

ein Homologes des Trimethylaethylenjodids entstehen, welches

18) J. Bode. Diese Zeitschrift Bd. LXII p. 142.

letztere von Baeyer durch Erhitzen von Cholin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 120—150° dargestellt worden ist.

Zur Herstellung des Jodwasserstoffadditionsproduktes löste ich Trimethylallylammoniumjodid in wässeriger Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° auf, sättigte die Lösung unter guter Abkühlung durch Einleiten von gasförmigem Jodwasserstoff und erhitzte schliesslich in einer Druckflasche sechs Stunden lang auf 100°. Das rothbraun gefärbte Reactionsprodukt wurde auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich Krystalle auszuscheiden begannen. Dann wurde die Masse der freiwilligen Verdunstung über Aetzkalk überlassen. Ich erhielt so einen dunkelbraunen Krystallkuchen. Durch Behandeln mit kaltem absolutem Alkohol wurde eine dunkelrothbraune Lösung erhalten, während die Krystalle fast farblos zurückblieben. Die alkoholische Waschflüssigkeit hinterliess beim Verdunsten eine geringe Menge eines harzartigen, dunkelbraunen Rückstandes, der nicht weiter untersucht wurde.

Die erhaltenen Krystalle wurden in heissem absolutem Alkohol gelöst und schieden sich beim Erkalten in Form farbloser Nadeln ab. Sie sind in kaltem Wasser sowie in Alkohol ziemlich schwer löslich. Leichter werden sie von diesen Lösungsmitteln in der Wärme aufgenommen. In Aether und in Chloroform sind sie unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 151°. Sie enthalten kein Krystallwasser. 0,2372 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten, mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt, 0,3166 AgJ = 0,1711 J = 72,13 %.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N \cdot C^3H^6J$ (mit J am N)
72,13 %	71,55 % J.

Es hatte mithin eine Anlagerung von Jodwasserstoff unter Lösung der doppelten Bindung der Allylgruppe stattgefunden, sodass das erhaltene Salz als Trimethylmonojodpropylammoniumjodid anzusprechen ist.

Um weiter die Zusammensetzung des Trimethylmonojodpropylammoniumjodids zu bestätigen, und gleichzeitig zu untersuchen, ob sich bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nur eines der oben erwähnten theoretisch möglichen Additionsprodukte, oder vielleicht ein Gemisch beider gebildet habe, führte ich die wässerige Lösung des Jodids durch Behandeln mit überschüssigem Chlorsilber in das Chlorid über und stellte mir daraus die Platin- und Gold-Doppelverbindung dar.

Trimethylmonojodpropylammoniumplatinchlorid.

$$\left[\begin{array}{c}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^6J\\ |\\ Cl\end{array}\right]^2 PtCl^4 .$$

Einen Theil der Lösung des Trimethylmonojodpropylammoniumchlorids säuerte ich mit Salzsäure an und fügte Platinchlorid zu. Den erhaltenen Niederschlag filtrirte ich ab und krystallisirte denselben aus salzsäurehaltigem Wasser um. Ich erhielt so ein in rothgelben Nadeln krystallisirendes Platinsalz, welches leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser löslich war und bei 237 ^{0} unter Zersetzung schmolz. Aus den Mutterlaugen gelang es mir nicht, ein von dem soeben beschriebenen verschiedenes Salz zu erhalten.

0,1660 der bei 100 ^{0} getrockneten Substanz ergaben 0,0376 Pt = 22,65 %.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{array}{c}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^6J\\ |\\ Cl\end{array}\right]^2 PtCl^4$
22,65 %	22,69 % Pt.

Trimethylmonojodpropylammoniumgoldchlorid.

$$\begin{array}{l}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^6J\,.\,AuCl^3 .\\ \quad\quad\; |\\ \quad\quad\; Cl\end{array}$$

Den Rest der Lösung des Chlorids verwandelte ich durch Zusatz von Salzsäure und Goldchlorid in das Golddoppelsalz. Dasselbe bildete nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser braungelbe Schuppen, welche unter der Einwirkung des Lichts bald eine dunkelbraune Farbe annahmen.

Es löst sich in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht auf. Sein Schmelzpunkt liegt bei 135°. Die Bildung einer isomeren Verbindung konnte auch hier nicht constatirt werden.

0,2218 des bei 100° getrockneten Salzes liessen 0,0774 Au = 34,89 % zurück.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N \,.\, C^3H^6J \,.\, AuCl^3$: (mit Cl am N)
34,89 %.	34,64 % Au.

Es ist interessant, das verschiedene Verhalten des Allyljodids gegen Jodwasserstoff zu vergleichen, je nachdem, ob das Jodid allein, oder mit Trimethylamin addirt der Einwirkung des Jodwasserstoffs ausgesetzt wird. Leitet man nämlich Jodwasserstoff langsam unter Kühlung in Allyljodid ein, so bildet sich, wie H. Malbot[19]) gezeigt hat, zunächst Propylenjodid, welches sodann in Isopropyljodid übergeht; leitet man dagegen schnell und ohne Kühlung ein, so bilden sich Jod und Propylen. Diese Reaction kann sich bis zur Explosion steigern. Erhitzt man Allyljodid mit überschüssigem wässerigem Jodwasserstoff, so entwickelt sich Propylen; im Rückstand verbleiben Isopropyljodür und Propylenjodid. Schliesst man wässerige Jodwasserstoffsäure mit Allyljodid in ein Rohr ein, so entsteht ein Gemisch von Propylen und Isopropyljodid, welche beim Erwärmen Propylen entwickeln und Isopropyljodid als Rückstand hinterlassen. Erhitzt man im Rohr auf 100°, so hinterbleibt nur Isopropyljodid.

Bei der Einwirkung auf Trimethylallylammoniumjodid findet dagegen, wie oben gezeigt wurde, einfache Addition

19) Ber. XXI. Ref. 645 u. XXII. Ref. 142.

des Jodwasserstoffs unter Lösung der doppelten Bindung statt, analog der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf das Neurin.

Die Frage, an welches Kohlenstoffatom der Allylgruppe sich bei der erwähnten Reaction das Jod anlagert, suchte ich dadurch zu lösen, dass ich Hydroxyl für dieses Jodatom einzuführen suchte. Ich musste auf diese Weise zu dem von Weiss[20]) beschriebenen γ-Homocholin $(CH^3)^3 \underset{|\atop OH}{N} . CH^2 . CH^2 . CH^2 . OH$ gelangen, wenn die Verbindung $(CH^3)^3 \underset{|\atop J}{N} . CH^2 . CH^2 . CH^2 . J$ vorlag. War dagegen die isomere Verbindung $(CH^3)^3 \underset{|\atop J}{N} . CH^2 . CHJ . CH^3$ gebildet worden, so musste die Einführung des Hydroxyls β-Homocholin $(CH^3)^3 \underset{|\atop OH}{N} CH^2 . CH . OH . CH^3$ ergeben, welches vielleicht mit dem von Morley[21]) erhaltenen Homocholin identisch ist.

In dieser Absicht studirte ich die Einwirkung, welche feuchtes Silberoxyd, alkoholische Kalilauge und Silbernitrat, das letztere bei längerem Kochen, auf das Trimethylmonojodpropylammoniumjodid ausüben.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Trimethylmonojodpropylammoniumjodid.

Zunächst löste ich das Trimethylmonojodpropylammoniumjodid in Wasser und behandelte die Lösung in der Kälte mit einem Ueberschuss von feuchtem Silberoxyd. Das alkalisch reagirende Filtrat zersetzte sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Trimethylamin. Ein sofort nach der Darstellung mit Salzsäure übersättigter Antheil des Filtrats lieferte auf Zusatz einer überschüssigen Menge

20) J. Weiss. l. c. p. 276.
21) Morley, Ber. 13. p. 1805.

Platinchlorid einen röthlich gelben Niederschlag. Abfiltrirt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, stellte derselbe braunrothe, in kaltem Wasser wenig lösliche, Nadeln vor. Diese lösten sich in heissem Wasser mit Leichtigkeit auf und schmolzen bei 237°.
0,2743 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0628 Pt = 22,98% Pt.

Wäre, wie ich beabsichtigt hatte, an Stelle des Jodatoms der Seitenkette Hydroxyl eingeführt worden, so hätte ich ein Salz von der Formel $\left[\begin{array}{c}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^6\,.\,OH\\ |\\ Cl\end{array}\right]{}^2PtCl^4$ mit 30,22% Pt erhalten müssen. Hätte dagegen das Silberoxyd Jodwasserstoff abgespalten, sodass Trimethylallylammoniumhydroxyd zurückgebildet wäre, so musste das gebildete Platindoppelsalz $\left[\begin{array}{c}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^5\\ |\\ Cl\end{array}\right]{}^2PtCl^4$ einen Gehalt von 32,02% Platin aufweisen. Der gefundene Platingehalt stimmt aber, ebenso wie auch die übrigen Eigenschaften des erhaltenen Doppelsalzes, auf Trimethylmonojodpropylammoniumplatinchlorid:

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{array}{c}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^6J\\ |\\ Cl\end{array}\right]{}^2PtCl^4$:
22,98%	22,69% Pt.

Es ist mithin durch das feuchte Silberoxyd in der Kälte nur das am Stickstoff stehende Jodatom durch Hydroxyl ersetzt worden, die Seitenkette des Trimethylmonojodpropylammoniumjodids aber nicht angegriffen worden.

Ich versetzte nun einen zweiten Theil des Jodids mit einem Ueberschuss feuchten Silberoxyds und kochte die Mischung mehrere Stunden. Ich erhielt wiederum ein stark alkalisch reagirendes Filtrat, welches mit Salzsäure übersättigt und mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt wurde. Das entstandene Platindoppelsalz war wesentlich leichter löslich als das Trimethylmonojodpropylammoniumplatinchlorid. Ich fällte dasselbe durch Zusatz von Alkohol aus,

und krystallisirte es aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser um. Auf diese Weise erhielt ich es in grossen rothgelben Octaëdern, welche bei 215 ⁰ unter Zersetzung schmolzen. 0,2476 des bei 100 ⁰ getrockneten Salzes lieferten 0,0792 Pt = 31,98 % Pt.

Gefunden: Berechnet für $\left[\begin{matrix}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^5\\ |\\ Cl\end{matrix}\right]^2 PtCl^4$

31,98 % 32,02 % Pt.

Es war also durch die Einwirkung des Silberoxyds in der Siedehitze Jodwasserstoff aus der Seitenkette abgespalten worden. Das erhaltene Platinsalz erwies sich durch Form, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse als identisch mit Trimethylallylammoniumplatinchlorid.

Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf Trimethylmonojodpropylammoniumjodid.

Ein Molekül Trimethylmonojodpropylammoniumjodid löste ich in absolutem Alkohol und fügte zwei Moleküle alkoholischer Kalilauge hinzu. Die Mischung wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, darauf erkalten gelassen und mit etwas Aether versetzt. Das dadurch abgeschiedene Jodkalium wurde abfiltrirt. Das mit Salzsäure übersättigte Filtrat schied eine geringe Menge Chlorkalium aus, welche durch Filtration entfernt wurde. Nunmehr destillirte ich den Alkohol-Aether ab, löste den braun gefärbten Rückstand in wenig absoluten Alkohols auf und fällte durch Zusatz von Aether das Chlorid wieder aus. Nach nochmaligem Lösen in Alkohol erhielt ich durch Fällen mittels Aether gelblich weisse, sehr hygroskopische Nädelchen. Dieselben löste ich in Wasser, säuerte die Lösung mit Salzsäure an und versetzte dieselbe mit Platinchlorid. Das gebildete Doppelsalz wurde durch Zusatz von Alkohol gefällt und nach dem Abfiltriren aus heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt. Es schied sich in rothgelben Octaëdern aus, welche bei 215 ⁰ unter Zersetzung schmolzen.

0,5358 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1717 Pt = 32,04 % Pt.

Gefunden: Berechnet für $\left[\begin{matrix}(CH^3)^3N \cdot C^3H^5 \\ | \\ Cl\end{matrix}\right]^2PtCl^4$

32,04 % 32,02 % Pt.

Mithin hatte sich wiederum Trimethylallylammoniumplatinchlorid gebildet, es war also durch Behandeln des Trimethylmonojodpropylammoniumjodids mit alkoholischer Kalilauge Jodwasserstoff aus der Seitenkette abgespalten worden.

Einwirkung von Silbernitrat auf Trimethylmonojodpropylammoniumjodid bei längerem Kochen.

Nachdem es Baeyer[22]), S. Gabriel[23]) und Bode[24]) gelungen war, in Körpern von ähnlicher Zusammensetzung wie das Trimethylmonojodpropylammoniumjodid durch anhaltendes Kochen mit Silbernitrat Halogen in der Seitenkette zu eliminiren, bezüglich durch Hydroxyl zu substituiren, konnte ich erwarten, mit Hülfe dieser Reaction zu dem gesuchten Homologen des Cholins zu gelangen.

In dieser Absicht versetzte ich eine Lösung eines Moleküls Trimethylmonojodpropylammoniumjodid mit einem Molekül Silbernitratlösung, filtrirte vom ausgeschiedenen Jodsilber ab und fügte zum Filtrat ein zweites Molekül Silbernitrat. Die Lösung wurde nun unter möglichstem Abschluss des Lichts mehrere Tage lang gekocht, wobei sich reichliche Mengen Jodsilber ausschieden, welche von Zeit zu Zeit abfiltrirt wurden. Gleichzeitig nahm die ursprünglich neutrale Flüssigkeit eine sauere Reaction an herrührend von der entstandenen freien Salpetersäure. Als schliesslich selbst nach mehrstündigem Kochen eine weitere Abscheidung von Jodsilber nicht mehr stattfand, fügte ich

22) Ann. 140 p. 306.
23) Ber. 1888 p. 2666.
24) l. c. p. 131. u. a. a. O.

der Lösung etwas Salzsäure zu, um den geringen Ueberschuss von Silbernitrat in Gestalt von Chlorsilber zu entfernen. Aus der so erhaltenen Lösung stellte ich mir das Platin- und Golddoppelsalz her.

Trimethyloxypropylammoniumplatinchlorid.

$$\left[\begin{array}{c}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^6\,.\,OH\\ |\\ Cl\end{array}\right]^2 PtCl^4.$$

Ein Theil der mit Salzsäure versetzten Lösung, welche ich durch Kochen des Trimethylmonojodpropylammoniumjodids mit Silbernitrat erhalten hatte, wurde durch Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz übergeführt. Die erhaltene Verbindung wurde mit Alkohol ausgefällt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt.

Es sind gelbrothe, in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche in farrnwedelartiger Gruppirung anschossen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 195^0

0,3379 des bei 100^0 getrockneten Salzes ergaben 0,1015 Pt = 30,03 %.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{array}{c}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^6OH\\ |\\ Cl\end{array}\right]^2 PtCl^4$
30,03 %	30,22 % Pt.

Trimethyloxypropylammoniumgoldchlorid.

$$\begin{array}{l}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^6\,.\,OH\,.\,AuCl^3.\\ \quad\quad |\\ \quad\quad Cl\end{array}$$

Den Rest der salzsauren Lösung benutzte ich zur Darstellung des Golddoppelsalzes. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich, wenngleich schwerer, als das Platinsalz. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt es, bevor es sich löst. Es krystallisirt in grossen goldgelben Blättchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 162^0.

0,4320 des bei 100^0 getrockneten Salzes lieferten 0,1864 Au = 43,14 %.

0,2612 desselben ergaben 0,1120 Au = 42,87 %.
0,3976 der Substanz lieferten 0,1698 Au = 42,70 %.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N . C^3H^6 . OH . AuCl^3$. | Cl
43,14 %; 42,87 %; 42,70 %.	43,07 % Au.

Den Beweis, ob dem erhaltenen Homocholin die Strukturformel

$$(CH^3)^3N . CH^2 . CH . OH . CH^3 \text{ oder}$$
$$\quad | \quad$$
$$OH$$
$$(CH^3)^3N . CH^2 . CH^2 . CH^2 . OH$$
$$\quad | \quad$$
$$OH$$

zukommt, ob mithin bei der Addition des Trimethylallylammoniumjodids mit Jodwasserstoff das Jodatom in die β-oder γ-Stellung getreten war, versuchte ich in der Weise zu führen, dass ich mir als Vergleichsobjekt das von Weiss[25]) dargestellte Homocholingoldchlorid bereitete. Letzterem muss, entsprechend seiner Bildung aus $(CH^3)^3N . CH^2 . CH^2 . CH^2Br$, (mit Br am N)

die Formel $(CH^3)^3N . CH^2 . CH^2 . CH^2 . OH . AuCl^3$ (mit Cl am N) zukommen.

Erwies sich dieses Salz mit der von mir erhaltenen analogen Verbindung identisch, so musste sich im Trimethylmonojodpropylammoniumjodid des Jod in der γ-Stellung, andernfalls in der β-Stellung befinden.

Bekanntlich vermag sich Trimethylamin mit Trimethylenbromid in zwei Verhältnissen zu addiren. Roth[26]) erhielt, als er Trimethylenbromid mit überschüssiger wässeriger Trimethylaminlösung sechs Stunden auf 100° erhitzte, eine Verbindung, in welcher auf zwei Moleküle Base ein Molekül Bromid addirt ist. Er bezeichnete die-

---

25) Zeitschr. für Naturw. p. 275.
26) Ber. 1881. I.

selbe als Hexamethyltrimethylendiaminbromür und stellte ihre Formel fest als

$$C^3H^6 \begin{matrix} \diagup N \begin{cases} (CH^3)^3 \\ Br \end{cases} \\ \diagdown N \begin{cases} Br \\ (CH^3)^3 \end{cases} \end{matrix}$$

Dagegen gelang es Weiss[27], Trimethylenbromid und Trimethylamin zu gleichen Molekülen zu vereinigen, analog dem von A. W. Hofmann dargestellten Trimethylaminaethylenbromid. Weiss erhielt diesen Körper, welchem die Formel

$$\underset{\displaystyle |\atop Br}{(CH^3)^3N} . CH^2 . CH^2 . CH^2Br$$

zukommt, indem er Trimethylenbromid mit überschüssiger alkoholischer Trimethylaminlösung sechs Stunden lang auf 100° erhitzte. Bei einem zweiten Versuche erhielt er neben dem neuen Körper eine geringe Menge des von Roth beschriebenen Additionsproduktes, während er bei einem dritten Darstellungsversuche nur das letztere gewann. Bei diesem dritten Male hatte er jedoch nicht hintereinander sechs Stunden lang auf 100° erhitzt, sondern jedesmal nur etwa eine Stunde, worauf sich nach jedesmaligem Erkalten eine weisse Krystallmasse ausschied, welche dann immer von der Flüssigkeit getrennt wurde, bevor von Neuem erhitzt wurde. Auf Grund dieser Versuche sieht Weiss das ununterbrochene sechsstündige Erhitzen als Bedingung für die Bildung der Ammoniumverbindung, das unterbrochene Erhitzen aber als Bedingung für das Entstehen des Diamins an.

Ich wiederholte nun die Darstellung des Trimethyl-γ-monobrompropylammoniumbromids nach den Angaben von Weiss, indem ich in einer Druckflasche Trimethylenbromid mit überschüssiger 30%iger Trimethylaminlösung ohne Unterbrechung sechs Stunden lang auf 100° erhitzte. Ich erhielt nach dem Erkalten eine vollkommen klare Lösung welche beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine fast

27) l. c. p. 269. ff.

farblose, ziemlich luftbeständige Salzmasse hinterliess. In kaltem absolutem Alkohol war dieselbe nur sehr wenig löslich. Es hatte sich also anscheinend der Roth'sche Körper gebildet. Eine nochmalige Wiederholung des Versuches ergab das gleiche Resultat. Es reichen mithin die von Weiss angegebenen Cautelen nicht hin, um mit Sicherheit zu dem Trimethyl γ-monobrompropylammoniumbromid zu gelangen. Ich versuchte nun, diese Bedingungen festzustellen, indem ich den Additionsversuch unter Anwendung verschiedener Verhältnisse der Componenten, verschiedener Concentration der Trimethylaminlösung und verschiedener Temperaturen variirte. Ich wandte an:

A. Trimethylamin im Ueberschuss.

a) Trimethylaminlösung 30%.
- α) bei gewöhnlicher Temperatur.
- β) bei 50°.
- γ) bei 100°

b) Trimethylaminlösung 20%.
- α) bei gewöhnlicher Temperatur.
- β) bei 50°.
- γ) bei 100°.

c) Trimethylaminlösung 10%.
- α) bei gewöhnlicher Temperatur.
- β) bei 50°.
- γ) bei 100°.

B. Trimethylenbromid im Ueberschuss.

a) Trimethylaminlösung 30%.
- α) bei gewöhnlicher Temperatur.
- β) bei 100°.

b) Trimethylaminlösung 10%.
- α) bei gewöhnlicher Temperatur.
- β) bei 100°

C. Endlich wurde noch Hexamethyltrimethylendiaminbromür mit überschüssigem Trimethylenbromid im zugeschmolzenen Glasrohr sechs Stunden auf 150—160° erhitzt. In allen Fällen erhielt ich beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen festen, krystallinischen Rückstand. Alle diese

Rückstände wurden mit kaltem absolutem Alkohol behandelt. Hierbei blieb eine weisse Krystallmasse ungelöst, welche ich mit dem Rothschen Körper identificiren konnte.

Aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt, stellte dasselbe weisse, wohlausgebildete, nadelförmige Krystalle dar, welche bei dem Siedepunkt der Schwefelsäure noch nicht schmolzen.

0,1497 der bei 100^0 getrockneten Krystalle erforderten zur Titration 9,3 CC $^1/_{10}$ N. Silberlösung = 0,0744 Br = 49,69 % Br.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^6 C^3 H^6 N^2 Br^2$
49,69 %	50 % Br.

Durch Behandeln mit Chlorsilber werden in dem Hexamethyltrimethylendiaminbromür beide Bromatome gegen Chlor vertauscht. Das in dieser Weise hergestellte Chlorid wurde durch Zusatz von Salzsäure und Goldchlorid in das Golddoppelsalz verwandelt. Nach dem Umkrystallisiren aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser stellte dasselbe goldgelbe Nädelchen dar, welche bei 245^0 schmolzen und in kaltem Wasser wenig löslich sind.

0,2712 des bei 100^0 getrockneten Salzes lieferten 0,1256 Au = 46,31 %.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^6 . C^3H^6N^2Cl^2(AuCl^3)^2$
46,31.	46,97 % Au.

Das Hexamethyltrimethylendiaminbromür vermag mit Brom ein ziemlich beständiges Perbromid zu liefern.

Hexamethyltrimethylendiaminbromürperbromid.

$$\begin{matrix}(CH^3)^3 . Br . N \\ (CH^3)^3 . Br . N\end{matrix} > C^3H^6 + 4Br.$$

Zur weiteren Charakterisirung des Rothschen Körpers stellte ich mir obiges Perbromid her, indem ich eine alkoholische Lösung des Bromürs mit einem Ueberschuss alkoholischer Bromlösung versetzte. Alsbald schieden sich reichliche Mengen feiner, zimmetbrauner Nädelchen ab. Durch

Behandeln mit Wasser sowie mit siedendem Alkohol werden dieselben unter Abspaltung von Brom zersetzt.

Lufttrocken schmilzt die Verbindung bei 163° zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche sich gegen 200° zersetzt. 0,2826 des lufttrockenen Salzes löste ich in einer Stöpselflasche in Alkohol, fügte alkoholische Jodkaliumlösung hinzu und titrirte das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfat. Es wurden verbraucht 17,8 CC = 0,1424 Br = 50,38 % Br. 0,1631 der Substanz lieferten, mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf 160—170° erhitzt 0,2892 AgBr = 0,1230 Br = 75,41 %

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^6C^3H^6N^2Br^2 + 4Br$
Addirtes Br: 50,38 %	50 % Br.
Gesammt Br: 75,41 %	75 % Br.

Die alkoholischen Auszüge von der Darstellung des Rothschen Körpers (vergl. S. 550) wurden zur Gewinnung des etwa gebildeten Weissschen Additionsproduktes vereinigt und eingedampft. Es blieb ein bräunlicher Syrup zurück, welcher bei längerem Stehen über Schwefelsäure vollkommen fest wurde. Die Masse war in kaltem absolutem Alkohol grösstentheils leicht löslich. Durch mehrmaliges Ausziehen mit absolutem Alkohol und Verdunstenlassen gelang es, noch geringe Mengen des Rothschen Körpers aus dem Produkt abzuscheiden. Schliesslich verblieb ein Rückstand, welcher zwar über Schwefelsäure vollkommen erstarrte, sich jedoch in kaltem absolutem Alkohol mit Leichtigkeit klar auflöste. Ich vermuthete, dass der vorliegende Körper das von Weiss beschriebene Trimethyl γ-monobrompropylammoniumbromid sei. Um diese Annahme festzustellen, führte ich einen Theil dieses Rückstandes durch Behandeln mit Chlorsilber in das Chlorid über und stellte mir durch Zusatz von Salzsäure und Goldchlorid das Golddoppelsalz her. Nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser stellte dasselbe röthlich gelbe Nädelchen dar. 0,1678 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,0690 Au = 41,12 %.

Der erwartete Körper $(CH^3)^3\underset{\underset{Cl}{|}}{N} . C^3H^6Br . AuCl^3$ enthält 37,84 % Au, das Goldsalz des Roth'schen Körpers $(CH^3)^6 C^3H^6N^2Cl^2(AuCl^3)^2$ besitzt einen Goldgehalt von 46,97 %. Es lag mithin anscheinend ein Gemisch dieser beiden Goldsalze vor. Zur Trennung löste ich den Rest des Bromids wieder in absolutem Alkohol auf und versetzte die Lösung mit Aether bis zur bleibenden Trübung. Nach einiger Zeit schieden sich weisse Krystalle ab. Ein nochmaliger Aetherzusatz rief eine zweite Krystallisation hervor. Als ich zu der Lösung eine dritte Aethermenge zufügte, schied sich eine ölige Masse aus. Die ätherweingeistige Lösung wurde nun verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Behandeln mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt. Aus der Lösung des Chlorids erhielt ich auf Zusatz von Salzsäure und Goldchlorid einen citronengelben Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus Salzsäure enthaltendem Wasser ein schwerlösliches Goldsalz lieferte, welches nach abermaligem Umkrystallisiren in goldgelben Nadeln anschoss. Dasselbe schmolz bei 245°.

0,5258 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0,2438 Au = 46,17 % Au. Dies Salz war mithin als Hexamethyl trimethylendiamingoldchlorid anzusprechen.

Aus den Mutterlaugen gelang es durch wiederholtes Umkrystallisiren, ein in gelbrothen Blättchen krystallisirendes Goldsalz zu erzielen, welches viel leichter löslich ist als die entsprechende Verbindung des Roth'schen Körpers. Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt bei 173—174°.

0,4194 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1624 Au = 38,72 %.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3\underset{\underset{Cl}{|}}{N} . C^3H^6Br . AuCl^3$
38,72 %.	37,84 % Au.

Es scheint also dieser Körper im Wesentlichen das Goldsalz des Trimethyl-γ-monobrompropylammoniumbromids zu sein, vielleicht noch verunreinigt mit einer geringen

Menge des Roth'schen Goldsalzes. Diese Verunreinigung liess sich jedoch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht beseitigen.

Nach den Angaben von Weiss entsteht aus dem Trimethyl-γ-monobrompropylammoniumbromid durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd eine Base, welche mit Salzsäure übersättigt auf Zusatz von Goldchlorid ein Goldsalz der Formel $(CH^3)^3\underset{\overset{|}{Cl}}{N} . C^3H^6Cl . AuCl^3$ liefert. Das analoge Platinsalz bestätigt diese Zusammensetzung.

Dagegen erhielt Weiss aus dem Trimethylγ-monobrompropylammoniumchlorid, hergestellt durch Zersetzen des entsprechenden Goldsalzes mittels Schwefelwasserstoff, durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd γ-Homocholin, indem das daraus dargestellte Goldsalz der Formel $(CH^3)^3\underset{\overset{|}{Cl}}{N} . CH^2 . CH^2 . CH^2 . OH . AuCl^3$ entsprach.

Ich versuchte die Darstellung des γ-Homocholins durch Kochen des Trimethylγ-monobrompropylammoniumbromids mit Silbernitrat auszuführen. Zu diesem Zwecke zerlegte ich eine gewogene Menge des Weiss'schen Goldsalzes mit Schwefelwasserstoff, verjagte den Ueberschuss des letzteren durch Erwärmen und fällte die freie Salzsäure und das am Stickstoff stehende Chlor durch Zusatz von vier Molekülen Silbernitrat aus:

$$2(CH^3)^3\underset{\overset{|}{Cl}}{N} . CH^2 . CH^2 . CH^2Br . AuCl^3 + 3H^2S = Au^2S^3 + 6HCl + 2(CH^3)^3\underset{\overset{|}{Cl}}{N} . CH^2 . CH^2 . CH^2Br.$$

$$(CH^3)^3\underset{\overset{|}{Cl}}{N}.CH^2.CH^2.CH^2Br + 3HCl + 4AgNO^3 = 4AgCl + 3HNO^3 + (CH^3)^3\underset{\overset{|}{NO^3}}{N}.CH^2.CH^2.CH^2Br$$

Zu dem Filtrat fügte ich ein weiteres Molekül Silbernitrat und kochte die Lösung unter möglichstem Abschluss

des Lichts und häufigem Abfiltriren, bis bei weiterem Kochen eine Abscheidung von Bromsilber nicht mehr eintrat. Hierzu war ein etwa achttägiges Kochen erforderlich. Nun wurde mit Salzsäure versetzt, die geringe Menge Chlorsilber abfiltrirt, welche dadurch ausschied, und das Filtrat durch Zusatz von Goldchlorid in das Golddoppelsalz verwandelt.

Dasselbe war in Wasser ziemlich leicht löslich. Umkrystallisirt stellte es goldgelbe Blättchen dar, welche bei 164° schmolzen.

0,1296 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0560 Au = 43,21% Au.

0,2574 derselben Substanz lieferten 0,1112 Au = 43,20%.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N(Cl).C^3H^6.OH AuCl^3$
43,20%; 43,21%.	43,07% Au.

Es hatte sich somit nach der Gleichung

$$(CH^3)^3N(NO^3).CH^2.CH^2.CH^2Br + AgNO^3 + H^2O = AgBr + HNO^3 + (CH^3)^3N(NO^3).CH^2.CH^2.CH^2.OH$$

ein γ-Homocholinsalz erzielen lassen, dessen Golddoppelverbindung mit dem aus dem Jodwasserstoffadditionsprodukt dargestellten analogen Körper in Schmelzpunkt und äusseren Eigenschaften übereinstimmt. Es muss in letzterem mithin das Jod ebenfalls am endständigen Kohlenstoffatom der Seitenkette stehen.

Das Verhalten des Trimethyl-γ-monojodpropylammoniumjodids gegen Silbernitrat entspricht demnach vollkommen dem Verhalten des Trimethylaminäthylenjodids, während das Neurin der Allylbase gegenüber im Verhalten gegen Jodwasserstoff insofern eine bemerkenswerte Abweichung zeigt, als ersteres zu Trimethylaminäthylidenjodid wird, wogegen der Abkömmling des Trimethylallylammoniumjodids in der γ-Stellung jodirt erscheint.

Da sich Trimethylamin mit Aethylenchlorhydrin direct zu salzsaurem Cholin vereinigt, so hoffte ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Trimethylenchlorhydrin ebenfalls zu dem salzsauren Homocholin gelangen zu können, um so ein weiteres Vergleichsobject zu erzielen. Zur Darstellung des Trimethylenchlorhydrins ging ich aus von dem Trimethylenbromid, indem ich dasselbe nach den Angaben von Zander[28]) in Trimethylenglykol überführte. Das Trimethylenbromid wurde mit einer aequivalenten Menge Kaliumkarbonat am Rückflusskühler gekocht, bis fast alles in Lösung gegangen war. Die Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Erkalten schieden sich Krystalle von Bromkalium aus. Aus der Mutterlauge wurde das noch in Lösung befindliche Bromkalium durch Versetzen mit absolutem Alkohol gefällt. Von der alkoholischen Lösung destillirte ich den Alkohol ab und fraktionirte den Rückstand.

Das bei 216° übergehende Trimethylenglykol wurde behufs der Ueberführung in das Chlorhydrin mit reinem, trockenem Salzsäuregas gesättigt und darauf im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Es bildete sich hierbei neben dem bei 119° siedenden Trimethylenchlorid das Trimethylenchlorhydrin, welches bei 160° übergeht. Das Gemisch wurde fraktionirt. Hierbei verblieb ein öliger Rückstand im Fraktionskolben, der selbst bei 280° noch nicht überdestillirte. Vielleicht stellte derselbe Polymerisationsprodukte dar, welche in Folge des Erhitzens mit der noch vorhandenen freien Salzsäure entstanden waren.

Das erhaltene Trimethylenchlorhydrin wurde mit überschüssiger alkoholischer Trimethylaminlösung in einer Druckflasche sechs Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Reactionsprodukt stellte nach dem Eindampfen im Wasserbade einen gelblich gefärbten Syrup dar, welcher beim Stehen über Schwefelsäure zu einer sehr hygroskopischen Krystallmasse erstarrte.

Dieselbe wurde mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und mit Goldchlorid versetzt.

28) Zander, Ann. 214 pag. 178.

Es schied sich sofort ein feinpulveriger, citronengelber Niederschlag ab, welcher nach dem Umkrystallisiren aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser in Form von Nädelchen erhalten wurde, welche bei 234° schmolzen und nach dem Trockenen bei 100° aus 0,3132 Substanz 0,1536 Au = 49,04 % lieferten, mithin aus Trimethylamingoldchlorid bestanden. Das Filtrat von obigem Niederschlage lieferte beim Eindampfen blättchenförmige Krystalle, welche aus salzsaurem Wasser umkrystallisirt wurden. Sie resultirten so in Form von kleinen rothgelben Täfelchen, welche bei 180° schmolzen.

0,5534 der bei 100° getrockneten Krystalle lieferten 0,2361 Au = 42,66 % Au.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N . C^3H^6 . OH . AuCl^3$ (N–Cl)
42,66 %	43,07 % Au.

Wodurch der Unterschied dieses und des aus dem Weiss'schen Körper dargestellten Homocholingoldchlorids bedingt wird, werde ich durch ein späteres Studium festzustellen suchen.

Verhalten von Trimethylallylammoniumbromid gegen Bromwasserstoff.

Um in ähnlicher Weise, wie es mir mittels Jodwasserstoff bei dem Jodid gelungen war, die doppelte Bindung der Seitenkette des Trimethylallylammoniumbromids durch Bromwasserstoff zu lösen und so zu einem Trimethylmonobrompropylammoniumbromid $(CH^3)^3N . C^3H^6Br$ (N–Br) zu gelangen, verfuhr ich folgendermassen. Trimethylallylammoniumbromid wurde in starker wässeriger Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung durch Einleiten von gasförmigem Bromwasserstoff unter Abkühlung völlig gesättigt. Die Mischung wurde darauf in einer Druckflasche sechs Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten entwichen aus

der geöffneten Flasche dicke Nebel von Bromwasserstoff. Die im Wasserbade eingedampfte Lösung hinterliess einen blassbräunlichen Syrup, welcher bei längerem Stehen über Aetzkalk zu einer bräunlichen Krystallmasse erstarrte. Die wässerige Lösung dieser Krystalle wurde durch Behandeln mit überschüssigem Chlorsilber in das Chlorid übergeführt dieses mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt und das erhaltene Platinsalz aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. In Krystallform, Farbe, Löslichkeitsverhältnissen, Schmelzpunkt und Platingehalt stimmte dasselbe mit Trimethylallylammoniumplatinchlorid überein. Es hatte somit unter obigen Bedingungen eine Addition von Bromwasserstoff nicht stattgefunden. Wohl aber liess sich dieselbe erzielen, als ich die mit Bromwasserstoff gesättigte Lösung des Trimethylallylammoniumbromids im zugeschmolzenen Rohre sechs Stunden lang auf 160—170° erhitzte. Das Reactionsprodukt lieferte beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine schwach bräunliche, krystallinische Masse. Dieselbe war in Alkohol leicht löslich Durch Aether wurde das Salz aus der alkoholischen Lösung in Form feiner Nädelchen gefällt, welche jedoch selbst durch mehrfaches Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mittels Aether nicht ganz farblos erhalten werden konnten. Da das Salz sehr hygroskopisch war, wurde eine Brombestimmung davon nicht ausgeführt. In Wasser gelöst, wurde dasselbe durch Behandeln mit überschüssigem Chlorsilber in das Chlorid umgesetzt. Darauf fügte ich Salzsäure und Platinchlorid zu der Lösung. Das erhaltene Platinsalz stellte nach mehrfachem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser schön ausgebildete gelbbraune Täfelchen dar, untermischt mit kleinen oktaëdrischen Krystallen. Ich versuchte vergeblich, die beiden Krystallarten durch Umkrystallisiren zu trennen. Ebensowenig führte ein mechanisches Auslesen zum Ziele Dementsprechend waren auch die Resultate der Analysen nicht befriedigend.

Nach dem Trocknen bei 100° lieferten

0,4230 Substanz 0,1105 Pt = 26,12%
0,2622 Substanz 0,0692 Pt = 26,35%
0,2220 Substanz 0,0580 Pt = 26,12%

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{matrix}(CH^3)^3N . C^3H^6Br \\ \mid \\ Cl\end{matrix}\right]_2 PtCl^4$
26,12 %; 26,35 %; 26,12 %.	25,27 % Pt.

Das in analoger Weise dargestellte Goldsalz krystallisirt aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser in braunrothen Blättchen und schmilzt bei 177°. In kaltem Wasser ist es nur sehr wenig löslich, leichter in heissem. Auch bei diesem Salze wurde der Goldgehalt etwas zu hoch gefunden. Nach dem Trocknen bei 100° lieferten

0,4026 Substanz 0,1564 Au = 38,84 % Au.
0,2256 Substanz 0,0875 Au = 38,78 % Au.
0,2012 Substanz 0,0772 Au = 38,33 % Au.

Gefunden:	Berechnet für $\begin{matrix}(CH^3)^3N . C^3H^6Br . AuCl^3 \\ \mid \\ Cl\end{matrix}$
38,84 %; 38,78 %; 38,33 %.	37,81 % Au.

Es gelingt mithin offenbar, die doppelte Bindung des Trimethylallylammoniumbromids durch Addition von Bromwasserstoff zu lösen. Jedoch habe ich auf dem angegebenen Wege das dabei entstehende Trimethylmonobrompropylammoniumbromid noch nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten.

Einwirkung von Silbernitrat beim Kochen auf Trimethylmonobrompropylammoniumchlorid.

Um zu entscheiden, ob bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an das Trimethylallylammoniumbromid das Brom in die β- oder γ-Stellung getreten ist, versuchte ich, in ähnlicher Weise, wie es mir bei dem Trimethylγ-monojodpropylammoniumjodid gelungen ist, durch längeres Kochen mit Silbernitrat das entsprechende Homocholin darzustellen. Zu diesem Zwecke löste ich eine gewogene Menge des Goldsalzes in Wasser, entfernte das Gold durch Schwefelwasserstoff und fügte, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs, eine berechnete Menge Silbernitrat

hinzu, um das am Stickstoff stehende Chlor sowie den freien Chlorwasserstoff auszufällen.

$$2(CH^3)^3\underset{\substack{|\\ Cl}}{N} . C^3H^6Br . AuCl^3 + 3H^2S = Au^2S^3 + 6HCl + 2(CH^3)^3\underset{\substack{|\\ Cl}}{N} . C^3H^6Br.$$

$$(CH^3)^3\underset{\substack{|\\ Cl}}{N} . C^3H^6Br + 3HCl + 4AgNO^3 = 4AgCl + 3HNO^3 + (CH^3)^3\underset{\substack{|\\ NO^3}}{N} . C^3H^6Br.$$

Die vom Chlorsilber abfiltrirte salpetersauere Lösung des Nitrats wurde abermals mit einer aequivalenten Menge Silbernitrat versetzt und unter häufigem Abfiltriren mehrere Tage gekocht, bis kein Bromsilber mehr abgeschieden wurde. Das Ende dieser Operation war weit schwieriger zu erreichen, als bei dem Jodwasserstoffadditionsprodukt. Der geringe Ueberschuss an Silber wurde nun mittels Salzsäure entfernt und die erhaltene Lösung durch Zusatz von Goldchlorid in das Goldsalz verwandelt. Letzteres wurde nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser, in grossen, in Wasser ziemlich leicht löslichen, goldgelben Tafeln erhalten, welche bei 163° schmolzen. 0,2574 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0,1102 Au = 42,81 % Au.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3.\underset{\substack{|\\ Cl}}{N}.C^3H^6OH.AuCl^3$
42,81 %.	43,07 % Au.

Das erhaltene Homocholingoldchlorid war also mit dem aus dem Jodwasserstoffadditionsprodukt erhaltenen analogen Salze identisch; mithin muss das Trimethylmonobrompropylammoniumbromid ebenfalls in der γ-Stellung bromirt sein:

$$(CH^3)^3\underset{\substack{|\\ Br}}{N}.CH^2.CH^2.CH^2Br.$$

Verhalten des Trimethylallylammoniumchlorids gegen Chlorwasserstoff.

Eine wässerige Lösung von Trimethylallylammoniumjodid führte ich durch Behandeln mit überschüssigem Chlorsilber in das Chlorid über, dampfte die Lösung desselben zur Trockne, und nahm die zurückbleibende Krystallmasse mit rauchender Salzsäure auf. Nachdem ich die Lösung durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff völlig mit letzterem gesättigt hatte, erhitzte ich die Mischung in einer Druckflasche sechs Stunden lang auf 100°.

Das Reactionsprodukt hinterliess, auf dem Wasserbade eingedampft, einen bräunlichen Syrup, welcher selbst nach mehrwöchentlicher Aufbewahrung über Aetzkalk nicht fest wurde. Einen Theil desselben löste ich in Wasser, säuerte die Lösung mit Salzsäure an und fügte Platinchlorid hinzu. Das erhaltene Platindoppelsalz erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser als Trimethylallylammoniumplatinchlorid.

0,3316 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1048 Pt = 31,60%.

Gefunden:	Berechnet für $\left[(CH^3)^3N.C^3H^5 \atop \mid \atop Cl\right]^2PtCl^4$
31,60%	32,02% Pt.

Es hatte mithin unter obigen Bedingungen eine Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Trimethylallylammoniumchlorid nicht stattgefunden.

Ich versuchte daher, ob in ähnlicher Weise, wie bei der Einwirkung des Bromwasserstoffs auf das entsprechende Bromid, bei höherer Temperatur eine Lösung der doppelten Bindung der Allylgruppe mittels Chlorwasserstoff erzielt werden könnte. Zu diesem Zwecke schmolz ich eine wie oben hergestellte, mit Chlorwasserstoff völlig gesättigte Lösung von Trimethylallylammoniumchlorid in ein Glasrohr ein und erhitzte dasselbe einen Tag lang auf 160—170°. Das Reactionsprodukt wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade von der überschüssigen Salzsäure befreit. Es gelang mir nicht, dasselbe zu krystallisiren. Selbst nach wochen-

langer Aufbewahrung über Aetzkalk stellte es einen bräunlichen Syrup dar. Deshalb verwandte ich dasselbe zur Herstellung des Platin- und Goldsalzes.

Trimethylmonochlorpropylammoniumplatinchlorid.

$$\left[\begin{matrix}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^6Cl \\ | \\ Cl\end{matrix}\right]^2 PtCl^4.$$

Das Reactionsprodukt wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt und das entstandene Platindoppelsalz durch Zusatz von Alkohol ausgeschieden. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser erhielt ich kleine, dunkelbraunrote, federbartartig gruppirte Krystalle, welche bei 238° schmolzen. In Wasser ist dies Salz etwas schwerer löslich, als das Trimethylallylammoniumplatinchlorid. Nach dem Trocknen bei 100° lieferten 0,2840 des Salzes 0,0814 Pt = 28,66%.

0,1763 Substanz ergaben 0,0511 Pt = 28,98%.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{matrix}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^6Cl \\ | \\ Cl\end{matrix}\right]^2 PtCl^4$
28,66%; 28,98%.	28,58% Pt.

Aus den Mutterlaugen erhielt ich die rothgelben Octaëder des Trimethylallylammoniumplatinchlorids:

0,1857 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,0576 Pt = 31,01%.

Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{matrix}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^5 \\ | \\ Cl\end{matrix}\right]^2 PtCl^4$
31,01%.	31,02%.

Es hatte somit unter dem Einflusse der höheren Temperatur sich ein Additionsprodukt des Trimethylallylammoniumchlorids mit Chlorwasserstoff gebildet. Die Addition war jedoch keine vollständige gewesen, sondern es war ein Teil der Allylverbindung unverändert geblieben.

Die letzten Mutterlaugen schieden beim freiwilligen Verdunsten über Aetzkalk geringe Mengen blättchenförmiger Krystalle aus. Ich vermuthete, in diesem Platinsalz, welches bei 214° schmolz, ein Isomeres des oben beschriebenen Trimethylmonochlorpropylammoniumplatinchlorids vor mir zu haben. Eine davon ausgeführte Analyse lieferte jedoch aus 0,2292 des bei 100° getrockneten Salzes 0,0890 Pt = 38,83 % während das vermuthete Isomere nur 28,58 % Pt besitzen würde.

Trimethylmonochlorpropylammoniumgold-chlorid.

$$(CH^3)^3 N . C^3H^6Cl . Au Cl^3.$$

Cl.

Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung des Chlorids lieferte auf Zusatz von Goldchlorid einen citronengelben Niederschlag. Derselbe wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, und stellte nun goldglänzende Blättchen dar. Jedoch gelang es durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht, das Salz rein zu erhalten. Vermuthlich war demselben etwas Trimethylallylammoniumgoldchlorid beigemischt, denn es lieferten 0,2550 des bei 100° getrockneten Salzes 0,1121 Au = 43,96 %.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3 N . C^3H^6Cl . Au Cl^3$ (Cl)
43,96 %.	41,35 % Au.

Ich fällte daher aus einem Theil des entsprechenden, durch Umkrystallisiren gereinigten Platinsalzes das Platin durch Schwefelwasserstoff aus, und benutzte die so erhaltene Lösung zur Herstellung des Goldsalzes. Nach dem Umkrystallisiren stellte dasselbe goldglänzende Blättchen dar, welche bei 185° schmolzen. Es ist in heissem Wasser leicht, schwierig in kaltem Wasser löslich.

0,2982 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1229 Au = 41,21 %.

Gefunden: Berechnet für $(CH^3)^3N.C^3H^6Cl.AuCl^3$ (mit Cl am N)

Gefunden:	Berechnet
41,21 %.	41,35 % Au.

Einwirkung von Silbernitrat auf Trimethylmonochlorpropylammoniumchlorid beim Kochen.

Zur Feststellung, ob das Trimethylmonochlorpropylammoniumchlorid in der β- oder γ-Stellung chlorirt war, verfuhr ich in analoger Weise, wie bei dem Jodwasserstoff- und Bromwasserstoff-Additionsprodukt. Ich löste das Platinsalz in Wasser, fällte das Platin mittels Schwefelwasserstoff aus und versetzte das vom Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs befreite Filtrat mit einer berechneten Menge Silbernitrat.

$$\left[\begin{matrix}(CH^3)^3.N.C^3H^6Cl\\ |\\ Cl\end{matrix}\right]^2 PtCl^4 + 2H^2S = PtS^2 + 4HCl + 2\begin{matrix}(CH^3)^3N.C^3H^6Cl.\\ |\\ Cl\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}(CH^3)^3N.C^3H^6Cl\\ |\\ Cl\end{matrix} + 2HCl + 3AgNO^3 = 3AgCl + 2HNO^3 + \begin{matrix}(CH^3)^3N.C^3H^6Cl.\\ |\\ NO^3\end{matrix}$$

Die so erhaltene salpetersaure Lösung des Nitrats filtrirte ich vom ausgeschiedenen Chlorsilber ab, fügte ein gleiches Molekül Silbernitrat hinzu und kochte, bis kein Chlorsilber mehr abgeschieden wurde. Dieser Punkt war schon nach zweitägigem Kochen erreicht. Ich fällte nun den kleinen Silberüberschuss durch Zusatz von Salzsäure aus und fügte zum Filtrat Goldchlorid. Das aus Salzsäure enthaltendem Wasser umkrystallisirte Doppelsalz erwies sich wiederum als identisch mit γ-Homocholingoldchlorid, indem es in goldgelben Tafeln krystallisirte, welche bei 163—164° schmolzen und in Wasser ziemlich leicht löslich waren.

0,2568 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1102 Au = 42,91 % Au.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N(Cl).C^3H^6OH.AuCl^3$
42,91 %.	43,07 % Au.

Die Einwirkung des Silbernitrats ist folglich durch die Gleichung:

$$(CH^3)^3N(NO^3).CH^2.CH^2.CH^2Cl + AgNO^3 + H^2O = AgCl + HNO^3 + (CH^3)^3N(NO^3).CH^2.CH^2.CH^2OH$$

zu illustriren, und das Chlorwasserstoffadditionsprodukt ist als Trimethyl-γ-monochlorpropylammoniumchlorid zu bezeichnen:

$$(CH^3)^3.N(Cl).CH^2.CH^2.CH^2Cl.$$

Verhalten des Trimethylammoniumchlorids gegen unterchlorige Säure.

Wie bekannt, gelangte Bode[1]) durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid zu einem Oxycholin $(CH^3)^3N(OH).CH.OH.CH^2OH$, also zu einem Isomeren des Muskarins. Auf demselben Wege versuchte ich ein Homologes des Oxycholins darzustellen und studirte deshalb die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Trimethylallylammoniumchlorid. Indem die doppelte Bindung der Allylgruppe dieses letzteren Chlorids durch Anlagerung von unterchloriger Säure gelöst wurde, mussten Körper der Formel $(CH^3)^3N(Cl).CH^2.CHCl.CH^2OH$

1) J. Bode, l. c. p. 175.

oder $(CH^3)^3N.CH^2.CH^2OH.CH^2Cl$ entstehen.
$\quad\quad\quad\quad\,|$
$\quad\quad\quad\,Cl$

Beide Körper wären als Trimethylmonochloroxypropylammoniumchloride zu bezeichnen. Gelang es, durch Einwirkung von Silberoxyd oder auf anderem Wege an Stelle des Chloratomes der Seitenkette Hydroxyl einzuführen, so war damit die Synthese des gesuchten Homoïsomuskarins ausgeführt, und zwar mussten beide Trimethylmonochloroxypropylammoniumchloride dasselbe Homooxycholin liefern.

Zur Darstellung des Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorids versetzte ich eine wässerige Lösung des Trimethylallylammoniumchlorids mit einer überschüssigen Menge einer wässerigen Lösung von unterchloriger Säure. Die Mischung liess ich, vor Licht geschützt, zwei Tage lang in der Kälte stehen. Die Lösung der unterchlorigen Säure hatte ich durch Versetzen einer kalt bereiteten, filtrirten Chlorkalklösung mit überschüssiger Borsäurelösung hergestellt.

Nach zweitägigem Stehen wurde die noch stark nach unterchloriger Säure riechende Mischung filtrirt, um das ausgeschiedene Calciumborat zu entfernen, und das Filtrat sodann im Wasserbade zur Trockne verdampft.

Es hinterblieb eine weisse, gelatinöse Masse. Diese wurde mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht, die filtrirten, alkoholischen Auszüge mit Salzsäure angesäuert und mit überschüssiger Platinchloridlösung gefällt.

Trimethylmonochloroxypropylammoniumplatinchlorid.

$$\left[\begin{array}{l}(CH^3)^3N\,.\,C^3H^5{<}^{OH-}_{Cl}\\ \quad\quad\;\,|\\ \quad\quad\;Cl\end{array}\right]^2 PtCl^4$$

Den in der beschriebenen Weise erhaltenen gelblichen Niederschlag des Platindoppelsalzes wusch ich mit absolutem Alkohol aus und krystallisirte das Salz sodann aus heissem mit Salzsäure angesäuertem Wasser um. Es gelang mir dabei, ein schwerlösliches und ein leichtlösliches

Platinsalz zu isoliren. Letzteres werde ich weiter unten als Isotrimethylmonochloroxypropylammoniumplatinchlorid beschreiben.

Das in Wasser schwerer lösliche Trimethylmonochloroxypropylammoniumplatinchlorid, welches die Hauptmenge des erhaltenen Niederschlages ausmachte, stellte pomeranzengelbe Krystallschuppen dar. Von heissem Wasser wird es in reichlicher Menge gelöst. Es schmilzt bei 234—235° unter Zersetzung. Bei 100° getrocknet lieferten 0,3546 des Salzes 0,0966 Pt = 27,24%.

0,2204 der Substanz ergaben 0,0610 Pt = 27,22%.

Gefunden:	Berechnet für $\left[(CH^3)^3\underset{\underset{Cl}{\vert}}{N} \cdot C^3H^5{<}^{OH}_{Cl}\right]^2 PtCl^4$
27,24%; 27,22%.	27,29% Pt.

Trimethylmonochloroxypropylammoniumgoldchlorid.

$$(CH^3)^3\underset{\underset{Cl}{\vert}}{N} \cdot C^3H^5{<}^{OH}_{Cl} AuCl^3$$

Ein Theil des Platindoppelsalzes wurde mit Hülfe von Schwefelwasserstoff von Platin befreit. Die salzsaure Lösung des Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorids wurde der Verdunstung über Aetzkalk überlassen. Es verblieb eine weisse, krümelige, sehr hygroskopische Masse, welche sich zu einer Analyse nicht eignete. Ihre salzsaure Lösung gab mit Goldchlorid eine gelbe Fällung. Nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser wurde das Golddoppelsalz in wohl ausgebildeten pomeranzengelben Tafeln erhalten. Aus den Mutterlaugen wurde durch freiwilliges Verdunsten über Aetzkalk eine zweite Ausbeute von Krystallen, zum Theil in Zwillingen erhalten.

Das Goldsalz ist in Wasser, besonders in heissem, ziemlich leicht löslich. Es schmilzt bei 162°.

0,3302 des bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,1318 Au = 39,91%.

Gefunden: Berechnet für $(CH^3)^3N . C^3H^5 \begin{smallmatrix} -OH \\ -Cl \end{smallmatrix} AuCl^3$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | $
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad Cl$

39,91 %. 40,02 % Au.

Verhalten des Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorids bei längerem Kochen mit Silbernitrat.

Die wässerige Lösung des Chlorids (ein Molekül) versetzte ich mit einem Molekül Silbernitrat. Es schied Chlorsilber ab unter gleichzeitiger Bildung von Trimethylmonochloroxypropylammoniumnitrat:

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{(CH^3)^3N} . C^3H^5 \begin{smallmatrix} -OH \\ -Cl \end{smallmatrix} + AgNO^3 = AgCl + \underset{\underset{NO^3}{|}}{(CH^3)^3N} . C^3H^5 \begin{smallmatrix} -OH \\ -Cl \end{smallmatrix}$$

Zu dem Filtrate fügte ich ein zweites Molekül Silbernitrat; es fand wiederum eine Abscheidung von Chlorsilber statt. Ich kochte nun unter öfterem Abfiltriren, bis sich kein Chlorsilber mehr abschied. Dieser Punkt war bald erreicht. Beim Ansäuern mit Salzsäure schied sich noch eine reichliche Menge Chlorsilber ab. Das Filtrat wurde zur Herstellung des Platin- und Golddoppelsalzes benutzt.

Das Platindoppelsalz stellte, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, goldgelbe Blättchen dar, welche in heissem Wasser leicht, schwieriger in kaltem Wasser löslich sind. Ihren Schmelzpunkt fand ich bei 234°.

0,1829 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,0500 Pt. = 27,33 %.

0,1784 des bei 100° getrockneten Salzes wurden in einem einerseits zugeschmolzenen Rohre mit trockenem kohlensaurem Natrium geglüht. Der Glührückstand wurde in Wasser gelöst, vom Platin abfiltrirt und nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt. Es resultirten 0,2840 Ag Cl = 0,0702 Cl = 39,34 %.

Das erwartete Oxyhomocholinplatinchlorid würde, entsprechend der Formel $[\underset{\underset{Cl}{|}}{(CH^3)^3N} . C^3H^5(OH)^2]^2PtCl^4$ 28,79 % Pt.

und 31,53% Cl enthalten. Damit stimmen aber die erhaltenen analytischen Resultate nicht überein. Wohl aber stimmen dieselben aufTrimethylmonochloroxypropylamonium-platinchlorid.

Gefunden: Pt = 27,33% Cl = 39,34%

Berechnet für $\left[(CH^3)^3N.C^3H^5{<}^{OH}_{Cl}\right]^2PtCl^4$ (N mit Cl)

27,29%
39,85%

Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform und Schmelzpunkt des erhaltenen Platinsalzes sprechen ebenfalls dafür, dass dasselbe mit Trimethylmonochloroxypropylammoniumplatinchlorid indentisch ist.

Die Eigenschaften und die Analyse des Goldsalzes bestätigen dies Resultat. Es stellte nach dem Umkrystallisiren goldgelbe Täfelchen dar, welchen einzelne Nadeln beigemischt waren. Beide schmolzen jedoch bei 162°. In Wasser war das Salz ziemlich leicht löslich.

0,4013 das bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1604 Au = 39,97%.

Gefunden: 39,97%

Berechnet für $(CH^3)^3N.C^3H^5{<}^{OH}_{Cl}AuCl^3$ (N mit Cl)

40,02%

Das Silbernitrat hatte mithin nicht vermocht, für das Chloratom der Seitenkette Hydroxyl einzuführen: die Abscheidung von Chlorsilber auf Zusatz des zweiten Moleküls Silbernitrat zu der Lösung des Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorids dürfte mithin lediglich durch dem Chlorid anhaftende freie Salzsäure bewirkt worden sein.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorid.

Das Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorid wurde in Wasser gelöst, feuchtes Silberoxyd im Ueber-

schuss zugefügt, und die Mischung zwei Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt. Das stark alkalisch reagirende Filtrat wurde mit Salzsäure übersättigt und mit Platinchlorid versetzt. Auf Zusatz von absolutem Alkohol fiel ein röthlich-gelber Niederschlag eines Platindoppelsalzes heraus, der in angesäuertem Wasser sehr leicht löslich war. Beim Verdunsten über Aetzkalk bildeten sich octaëdrische gelbrote Kryställchen, welche bei 207° schmolzen. 0,1054 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0322 Pt = 30,55 % Pt.

0,2062 des bei 100° getrockneten Salzes ergaben nach dem Glühen mit Natriumkarbonat 0,2830 Ag Cl = 0,0700 Cl = 33,95 Cl.

0,1142 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen mittels Bleichromat und vorgelegter reduzirter Kupferspirale

0,0940 CO^2 = 0,02563 C = 22,44 % C und
0,0490 H^2O = 0,00544 H = 4,76 % H.

Im Schiffchen blieben zurück 0,0350 Pt = 30,64 %.

Gefunden:	Berechnet für $\left[(CH^3)^3N \,.\, C^3H^5O \text{ (Cl am N) }\right]^2 PtCl^4$
C = 22,44 %	22,52 %
H = 4,76 %	4,38 %
Cl = 33,95 %	33,31 %
Pt = 30,55 %; 30,64 %	30,41 %.

Aus diesen Daten ergiebt sich, dass das Silberoxyd beide Chloratome des Trimethylmonochloroxypropylammoniumchlorids eliminirt hat, dass aber das nach der Gleichung

$$\underset{\displaystyle |\atop Cl}{(CH^3)^3N}.C^3H^5{<}^{OH}_{Cl} + H^2O + Ag^2O = 2AgCl + \underset{\displaystyle |\atop OH}{(CH^3)^3N}.\underset{\displaystyle}{CH^2}$$
$$CH.OH.CH^2.OH$$

vermutlich zunächst gebildete Homologe des Isomuskarins sofort durch Wasserabspaltung in ein Anhydrid von der Zusammensetzung:

$$(CH^3)^3N \cdot CH^2 \cdot CH\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2$$
$$\quad\;\; | $$
$$\quad\; OH$$

übergegangen ist. Das analysirte Platinsalz wäre demnach als Homoisomuskarinanhydridplatinchlorid aufzufassen.

Es ist hier also ein weiterer Unterschied in dem Verhalten des Trimethylallylammoniumhydroxyds der Vinylbase gegenüber zu verzeichnen.

Isotrimethylmonochloroxypropylammonium-platinchlorid.

$$\left[(CH^3)^3\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{N}} \cdot C^3H^5{<}^{OH}_{Cl}\right]^2 PtCl^4 .$$

Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Trimethylmonochloroxypropylammoniumplatinchlorids gelang es mir, wie bereits erwähnt, durch wiederholtes Umkrystallisiren ein zweites Platinsalz von der Formel

$$\left[(CH^3)^3\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{N}} \cdot C^3H^5{<}^{OH}_{Cl}\right]^2 PtCl^4$$

zu isoliren.

Dieses Salz krystallisirt in Form von wohlausgebildeten Tetraëdern. Es besitzt eine gelbrothe Farbe, und ist wesentlich leichter in Wasser löslich, als das zuerst erhaltene Isomere. Gegen 220° beginnt es sich zu schwärzen und schmilzt bei 225—226° unter Zersetzung. Nach dem Trockenen bei 100° lieferten 0,1646 des Salzes 0,0450 Pt = 27,33 % und 0,2290 Substanz 0,0628 Pt = 27,42 %.

Gefunden:	Berechnet für $\left[(CH^3)^3\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{N}} \cdot C^3H^5{<}^{OH}_{Cl}\right]^2 PtCl^4$
27,33; 27,42 %.	27,29 % Pt.

Isotrimethylmonochloroxypropylammonium-goldchlorid.

$$(CH^3)^3\underset{\displaystyle Cl.}{\overset{|}{N}} \cdot C^3H^5{<}^{OH}_{Cl}\ AuCl^3 .$$

Ein Theil des Platindoppelsalzes wurde mit Hülfe von Schwefelwasserstoff von Platin befreit und die salzsauere Lösung des entstandenen Chlorids mit Goldchlorid versetzt. Das durch Zusatz von Alkohol ausgefällte Goldsalz wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Sein Schmelzpunkt wurde bei 192° gefunden. 0,2124 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0854 Au = 40,20%.

Gefunden:	Berechnet für $(CH^3)^3N(Cl) \cdot C^3H^5 <^{OH}_{Cl}\ AuCl^3$
40,20%.	40,02%.

Die Ausbeute an dem Platinsalz der Isoverbindung war leider eine so geringe gewesen, dass von Anstellung weiterer Versuche mit diesem interessanten Körper Abstand genommen werden musste.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Trimethylallylammoniumchlorid.

Bekanntlich hat Wallach[30]) durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf Terpene und ähnliche Körper in der Kälte Additionsprodukte erhalten, in welchen die doppelte Bindung durch Nitrosylchlorid gelöst ist. Es lag daher der Gedanke nahe, die Einwirkung obiger Reagentien auf Trimethylallylammoniumchlorid zu studiren, um so zu einem Körper

$$(CH^3)^3N(Cl) \cdot C^3H^5 <^{NO}_{Cl}$$

zu gelangen.

In dieser Absicht stellte ich mir eine Lösung von Trimethylallylammoniumchlorid in Eisessig her, mischte dieselbe mit Amylnitrit und fügte unter guter Eiskühlung allmählig ein Gemisch aus gleichen Theilen starker Salzsäure und Eisessig hinzu. Nach einigem Stehen wurde das Reactionsprodukt im Wasserbade zur Trockne verdampft. Es blieb eine strahlig-krystallinische, leicht zerfliessliche

30) Ann. 245 pag. 245 u. 251.

Masse zurück. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, und durch Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz übergeführt. Durch Umkrystallisiren aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser resultirte dasselbe in wohlausgebildeten braunrothen Krystallen, welche bei 215° unter Zersetzung schmelzen. 0,4148 derselben, bei 100° getrocknet, lieferten 0,1328 Pt = 32,01 %.

Ein Körper der Formel $\left[(CH^3)^3\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{N}} . C^3H^5{<}^{NO}_{Cl}\right]^2PtCl^4$

würde 26,34 % Pt enthalten; dagegen stimmen Schmelzpunkt und Analysenbefund sehr gut auf Trimethylallylammoniumplatinchlorid.

Gefunden:	Berechnet für $\left[(CH^3)^3\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{N}} . C^3H^5\right]^2PtCl^4$.
32,01 %.	32,01 % Pt.

Es ist somit erwiesen, dass Nitrosylchlorid unter obigen Bedingungen nicht im Stande ist, die doppelte Bindung in der Seitenkette des Trimethylallylammoniumchlorids zu lösen und ein Additionsprodukt mit demselben zu bilden.

Einwirkung von Nitromethan auf Trimethylamin.

Um festzustellen, ob die Nitroethane in ähnlicher Weise, wie die Halogenverbindungen der Alkoholradikale im Stande sind, mit Trimethylamin Additionsprodukte zu bilden, vermischte ich Nitromethan mit überschüssiger weingeistiger Trimethylaminlösung. In der Kälte trat keine Reaction ein. Nach sechsstündigem Erhitzen in der Druckflasche auf 100° zeigte sich die Flüssigkeit äusserlich unverändert. Beim freiwilligen Verdunsten verblieb eine äusserst geringe Menge feiner, nadelförmiger Krystalle, sodass die Annahme einer stattgefundenen Einwirkung ausgeschlossen erschien.

Ich wollte nun versuchen, durch Einwirkung von Silbernitrit auf Tetramethylammoniumjodid zu der gesuchten Nitroverbindung zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurden gleiche Moleküle beider Verbindungen in wässeriger Lösung zusammengebracht. Das eingedampfte Filtrat ergab eine weisse, hygroskopische Salzmasse. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Es wurde so ein in feinen, weissen Nädelchen krystallisirtes Salz erhalten, welches bei der Verbrennung folgende Daten lieferte:
0,2256 der über Aetzkalk getrockneten Substanz ergaben 0,3330 CO^2 = 0,0908 C = 40,25 % und 0,2050 H^2O = 0,0227 H = 10,06 %.

Gefunden:	Berechnet für $C^4H^{12}N^2O^2$:
C = 40,25 %.	40,00 %.
H = 10,06 %.	10,00 %.

Um nun zu entscheiden, ob der vorliegende Körper eine Nitroverbindung oder ein salpetrigsaures Salz des Tetramethylammoniumhydroxyds sei, behandelte ich denselben mit naszirendem Wasserstoff. Letzteren erzeugte ich aus Zinn und Salzsäure. Bei dieser Operation machte sich eine Entwickelung von Nitrosedämpfen bemerklich. Das Reactionsprodukt wurde mit Hülfe von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und zu dem Filtrat nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs Platinchlorid gefügt. Die erhaltenen Krystalle des Platindoppelsalzes erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren als Tetramethylammoniumplatinchlorid.
0,0816 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0284 Pt = 34,80 %.

Gefunden:	Berechnet für $[(CH^3)^4NCl]^2PtCl^4$.
34,80 %.	35,05 % Pt.

Weiter versuchte ich nun, die Reduction des vorliegenden Körpers mittels Zink in essigsauerer Lösung auszuführen. Nachdem das Zink aus der erhaltenen Lösung mit Hülfe von Schwefelwasserstoff entfernt war, säuerte ich das von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat mit Salzsäure an und fügte Platinchlorid zu. Das erhaltene Platindoppelsalz liess sich durch Umkrystallisiren in zwei Fraktionen trennen.

0,2434 des ersten, bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0874 Pt = 35,90%.

Gefunden:	Berechnet für $[(CH^3)^4N . Cl]^2PtCl^4$
35,90%.	35,05% Pt.

0,3304 des zweiten, bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,1442 Pt = 43,64%.

Gefunden:	Berechnet für $[NH^4Cl]^2PtCl^4$.
43,64%.	43,85%.

Es war mithin bei der Reduction nur Tetramethylammoniumacetat und Ammoniumacetat entstanden. Folglich ist der durch Einwirkung von Silbernitrit auf Tetramethylammoniumjodid in wässeriger Lösung entstandene Körper keine Nitroverbindung, sondern Tetramethylammoniumnitrit.

Als ich jedoch Tetramethylammoniumjodid und Silbernitrit mit Alkohol kochte, ergab das alkoholische Filtrat beim Verdunsten einen Rückstand, welcher nach dem Lösen in absolutem Alkokol durch Aether in Form eines weissen, hygroskopischen Krystallmehls gefällt wurde, welches sich bei der Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub wesentlich anders verhielt. Nach Entfernung des Zinks, welche ich durch Schwefelwasserstoff bewirkte, erhielt ich aus dem Filtrate ein leicht lösliches Platindoppelsalz, welches in kleinen, gestreiften, rothgelben Krystallen anschoss und bei 285° unter Zersetzung schmolz.
0,6416 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,2508 Pt = 39,09%.

Gefunden:	Berechnet für $C^4H^{16}N^2PtCl^6$.
39,09%.	39,02% Pt.

Dieser Platingehalt stimmt zwar auf Dimethylaminplatinchlorid, jedoch schmilzt letzteres Salz bereits bei 203°. Es dürfte daher das erhaltene Platindoppelsalz aufzufassen sein als Tetramethylhydrazinplatinchlorid $\left[N^2 \begin{cases}(CH^3)^4 \\ H^2\end{cases}\right] H^2PtCl^6$.
Danach wäre in der That durch Kochen von Tetramethylammoniumjodid und Silbernitrit mit Alkohol die gesuchte

Nitroverbindung entstanden, welche dann bei der Reduction das Tetramethylhydrazin lieferte.

Ich bitte jedoch, diese Mittheilung nur als eine vorläufige aufzufassen. Weitere Versuche, welche ich in der bezeichneten Richtung anzustellen gedenke, werden zu entscheiden haben, ob in der That auf dem beschriebenen Wege eine Synthese der bisher noch nicht bekannten tetraalkylirten Hydrazine ausführbar ist.

Einwirkung von Trimethylamin auf Chlorameisensäureaethylaether.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Ester der Chlorkohlensäure entstehen bekanntlich Urethane:

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown O.C^2H^5\end{matrix} + NH^3 = CO\begin{matrix}\diagup NH^2 \\ \diagdown O.C^2H^5\end{matrix} + HCl.$$

Dem entsprechend versuchte ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Chlorkohlensäureäthyläther zu einem, den Urethanen ähnlichen Additionsprodukt $CO\begin{matrix}\diagup N(CH^3)^3.Cl \\ \diagdown O.C^2H^5\end{matrix}$ zu gelangen.

Ich mischte daher zu Chlorameisensäureäthyläther eine überschüssige Menge weingeistiger Trimethylaminlösung. Schon in der Kälte trat heftige Reaction ein und reichliche Mengen weisser Nebel entwichen. Das erhaltene Gemisch wurde sechs Stunden lang in einer Druckflasche auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten stellte der Inhalt der Flasche eine von einer Krystallmasse durchsetzte braune Flüssigkeit dar. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, in absolutem Alkohol gelöst und durch Aufschichten von Aether zur Krystallisation gebracht. Die so gereinigten Krystalle wurden mit Aether gewaschen, darauf in Wasser gelöst und zu der Lösung Salzsäure und Platinchlorid gefügt. Das erhaltene Doppelsalz erwies sich nach dem Umkrystallisiren als Trimethylaminplatinchlorid.

0,4458 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1648 Pt = 36,97%.

Gefunden:	Berechnet für $[(CH^3)^3N.HCl]^2PtCl^4$.
36,97%.	36,87% Pt.

Aus den Mutterlaugen erhielt ich durch Verdunsten über Aetzkalk eine zweite Krystallisation, welche jedoch ebenfalls Trimethylaminplatinchlorid war.
0,2964 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1094 Pt = 36,91 %.

Die oben erhaltene braune Mutterlauge wurde vom Alkohol befreit, der zurückbleibende Syrup mit Wasser aufgenommen und ebenfalls durch Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid in das Platindoppelsalz verwandelt. Nach dem Umkrystallisiren erhielt ich auch hier die wohlausgebildeten Krystalle des Trimethylaminplatinchlorids.
0,2410 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0,0891 Pt = 36,97 %.

Es war somit durch Behandeln von Chlorameisensäureäthylester mit alkoholischer Trimethylaminlösung kein Additionsprodukt entstanden, sondern lediglich salzsaures Trimethylamin gebildet worden. Die Reaction dürfte vielleicht durch folgende Gleichung zu erklären sein:

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{-Cl}{-O \,.\, C^2H^5} + C^2H^5 \,.\, OH + N(CH^3)^3 = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{-O \,.\, C^2H^5}{-O \,.\, C^2H^5} + N(CH^3)^3 \,.\, HCl.$$

Nach dieser Gleichung hätte der Alkohol der Trimethylaminlösung das Misslingen der beabsichtigten Reaction veranlasst. Es galt also, dieselbe unter Ausschluss des Alkohols zu wiederholen.

Ich leitete deshalb trockenes Trimethylamin in Chlorameisensäureäther ein. Es schied sich ein zartes, weisses, lockeres Krystallmehl aus, welches alsbald das ganze Gefäss anfüllte. Die Krystalle waren sehr hygroskopisch. Auf Zusatz von Wasser lösten sie sich auf. Dabei schied sich ein Tröpfchen einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit aus, welches seinem Geruche nach ein Rest Chlorameisensäureäther war, der jedenfalls der Einwirkung des Trimethylamins entgangen war. Die wässerige Lösung des Salzes wurde davon getrennt und wiederum durch Zufügen von Salzsäure und Platinchlorid in die Platindoppelverbindung übergeführt. Das umkrystallisirte Salz, welches bei 213° schmolz, ergab aus 0,3878 der bei 100° getrockneten Substanz 0,1414 Pt = 36,46 %.

Aus der Mutterlauge erhielt ich weitere Mengen von Krystallen, welche aus 0,4284 der bei 100° getrockneten Substanz 0,1577 Pt = 36,81 % Pt lieferten.

Gefunden:	Berechnet für $[(CH^3)^3N \,.\, HCl]^2PtCl^4$.
36,46 %; 36,81 %.	36,87 %.

Es war mithin auch unter diesen Bedingungen nur salzsaures Trimethylamin gebildet worden.

Zusammenstellung der Resultate.

I.

Die Reindarstellung von Trimethylamin aus rohem käuflichem Chlorhydrat geschieht am bequemsten durch Ueberführen in Tetramethylammoniumbromid und trockene Destillation des durch Silberoxyd daraus abgeschiedenen Tetramethylammoniumhydroxyds.

II.

Allylbromid vereinigt sich, in analoger Weise, wie Allyljodid und Allylchlorid mit Trimethylamin zu Trimethylallylammoniumbromid $(CH^3)^3N \,.\, C^3H^5$.
|
Br

III.

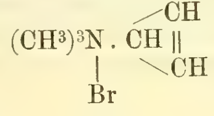
Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid $(CH^3)^3N \,.\, C^3H^5Br^2$ entstehen der Reihe nach die
|
Br

Verbindungen:

Trimethyl-γ-monobromallylammoniumbromid

$(CH^3)^3N \,.\, CH^2 \,.\, CH : CHBr$,
|
Br

Trimethyltrimethinammoniumbromid



und Trimethyltrimethinammoniumhydroxyd

$$(CH^3)^3N \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH \\ \| \\ \diagdown CH \end{matrix}$$
$$| \\ OH$$

Feuchtes Silberoxyd erzeugt dagegen zunächst ebenfalls Trimethyl-γ-monobromallylammoniumbromid, lässt aber, im Ueberschuss angewendet, das zweite Bromatom der Seitenkette unberührt und führt das Bromid in die freie Base $(CH^3)^3N \cdot CH^2 \cdot CH : CHBr$ über.
$\quad |$
$\quad OH$

IV.

Sowohl Trimethyl-γ-monobromallylammoniumbromid, wie Trimethyltrimethinammoniumbromid besitzen je eine doppelte Bindung, welche durch Anlagerung von je zwei Atomen Brom gelöst werden kann. Hierbei entstehen die Verbindungen $(CH^3)^3N \cdot CH^2 \cdot CHBr \cdot CHBr^2$ bezüglich

$$(CH^3)^3N \cdot CH \begin{matrix} \diagup CHBr \\ | \\ \diagdown CHBr \end{matrix}$$
$$| \\ Br$$

In letzterem Körper kann das Brom des Seitenringes durch Kochen mit Silbernitrat nicht entfernt werden.

V.

Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff vermögen die doppelte Bindung in der Seitenkette des Trimethylallylammoniumhydroxyds zu lösen. Die entstehenden Propylderivate sind in der γ-Stellung halogenisirt, da das aus denselben durch Kochen mit Silbernitrat erzeugte Homocholin ein Goldsalz liefert, welches mit dem von Weiss dargestellten γ-Homocholingoldchlorid identisch ist.

VI.

Feuchtes Silberoxyd wirkt in der Kälte auf die Seitenkette des Trimethyl-γ monojodpropylammoniumjodids nicht ein, in der Siedehitze wird Jodwasserstoff abgespalten. Dieselbe Reaction vollzieht alkoholische Kalilauge bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Das Produkt ist in beiden Fällen die Allylbase.

VII.

Trimethylenchlorhydrin verbindet sich mit Trimethylamin direct zu einem Homocholin.

VIII.

Unterchlorige Säure bildet mit Trimethylallylammoniumchlorid zwei isomere Additionsprodukte der Formel

$$\underset{\displaystyle Cl}{(CH^3)^3\overset{}{N}} . C^3H^5{<}{}^{OH}_{Cl}$$

welche sich durch ihre Platin- und Goldsalze unterscheiden.

Das eine von beiden wird durch Kochen mit Silbernitrat nicht verändert, wogegen Silberoxyd beim Erhitzen ein Homoisomuskarinanhydrid

$$\underset{\displaystyle OH}{(CH^3)^3N} . CH^2 . \overbrace{CH—CH^2}^{O}$$

erzeugt.

Das zweite Isomere konnte noch nicht eingehender studirt werden.

IX.

Der Versuch, die Gruppe NOCl an Trimethylallylammoniumchlorid zu addiren, ergab ein negatives Resultat.

X.

Nitromethan vermag sich mit Trimethylamin nicht zu vereinigen.

Tetramethylammoniumjodid wird in wässeriger Lösung von Silbernitrit in Tetramethylammoniumnitrit verwandelt. Beim Kochen von Tetramethylammoniumjodid und Silbernitrit mit Alkohol scheint eine Nitroverbindung zu entstehen, welche durch Reduction mit naszirendem Wasserstoff einen Körper liefert, welcher jedenfalls als ein vierfach methylirtes Hydrazin anzusprechen ist.

XI.

Durch Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf Trimethylamin lässt sich kein Additionsprodukt erzielen.

1890. Correspondenzblatt VI.

des Naturwissenschaftlichen Vereines für die Provinz Sachsen und Thüringen in Halle.

Sitzung am 5. December 1889.

Anwesend: 25 Mitglieder.

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang $8^1/_2$ Uhr.

Herr Privatdocent Dr. Frech spricht über die geologischen Verhältnisse der von ihm an Ort und Stelle näher studirten Karnischen Alpen, indem er besonders auf diejenigen Punkte hinweist, an welchen die paläozoischen Schichten sich finden, welche nach Ablagerung des Kulms gefaltet worden sind.

Der Vortrag wurde durch eine neue, vom Redner unter Zugrundelegung der Generalstabskarte entworfene, geologische Karte sowie durch Photographien, welche Herr stud. von dem Borne an Ort und Stelle aufgenommen hatte, erläutert.

Herr Privatdozent Dr. Erdmann theilte sodann den wesentlichsten Inhalt einer Arbeit von Poleck und Thümmel*) in Breslau mit, welche im gewöhnlichen Aether (Aethyläther) als ständigen Begleiter desselben den, dem Aldehyd isomeren Vinylalkohol $CH_2 = CHOH$ nachgewiesen haben.

Der Vinylalkohol muss im unvermischten Zustande eine überaus leicht zersetzliche Substanz sein; in der ätherischen Lösung ist er ziemlich beständig. Es ist den genannten Forschern auch gelungen, weit concentrirtere Lösungen von Vinylalkohol herzustellen, als sie in dem käuflichen Aether vorliegen; im reinen unverdünnten Zustande hat man indessen diesen theoretisch ausserordentlich interessanten Körper noch nicht gewinnen können. Er entsteht, allerdings immer in ziemlich kleinen Mengen, bei der Bereitung des Aethers, sowie bei Oxydation reinen Aethers

*) Berichte d. deutsch-chem. Gesellschaft 22, 2863; Archiv für Pharmacie 1889.

durch den Sauerstoff der Luft, durch Wasserstoffsuperoxyd, Ozon oder Chromsäure. Er wird dem Aether entzogen durch alkalische Quecksilberlösung*), durch Phenylhydrazin (7—9 g auf 5 ko Aether), ferner durch Schütteln mit Wasser und durch Alkalien.

In der Besprechung dieser interessanten Untersuchungen wies Herr Dr. Hornemann darauf hin, dass der Aether bisweilen Zinkgefässe stark angreife und erhebliche Mengen von Zinkoxyd auflöse.

Anknüpfend an seine frühere Mittheilung über die Glasprüfung mit Jodeosin und die Löslichkeit des Glases in Wasser (vgl. Seite 460) legte Dr. H. Erdmann weiterhin ein dickwandiges Glasrohr vor, welches durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 300° bis zur Unkenntlichkeit zerstört worden ist.

Herr Dr. v. Schlechtendal machte dann unter Vorlage von Präparaten zwei Mittheilungen aus dem Insektenleben. Die eine Mittheilung betraf die Anlage von spiralförmig gewundenen Gängen im Innern markhaltiger Pflanzenstengel durch eine kleine Wespe Rhopalum tibiale F., die der Redner bei ihrer Thätigkeit genau beobachtet hat. Die andere Beobachtung bezog sich auf den als Schädling für Erdbeeren und Himbeeren bereits bekannten kleinen schwarzen Käfer Anthonomus Rubi, welcher im Garten des Vortragenden einen Rosenstock durch Abnagen der Blüthenknospen schädigte. Diese Aenderung in der Nahrung des Anthonomus ist recht auffallend und erinnert an das Verhalten des Koloradokäfers, der von der wilden Kartoffel zu unserer Nutzkartoffel übergegangen ist. Da die Culturen des Anthonomus auf dem erwähnten Rosenstocke vernichtet wurden, lässt sich leider die interessante Frage, ob sich die veränderte Geschmacksrichtung auch dieser Käfer als erblich erweisen würde, nicht mehr entscheiden.

Unter Bezugnahme auf einen früheren Vortrag über Photographiren bei künstlichem Lichte veranstaltete Herr Dr. Riehm eine photographische Momentaufnahme mit Benutzung von Magnesiumblitzpulver**). Die Platte wurde sofort in einer Lösung von oxalsaurem Eisen entwickelt.

Herr Dr. E. Erdmann warnte bei dieser Gelegenheit vor einem versuchsweise zur Anwendung gelangten Verfahren, welches darin besteht, dass man das zur Beleuchtung dienende sogenannte Blitzpulver in eine Pistole lädt und mit Hilfe eines Zündhütchens in Brand setzt. Ein solches Verfahren ist sehr gefährlich, da Mischungen von Magnesium mit Chloraten die Eigenschaft besitzen, bei dieser Art der Entzündung heftig zu explodiren.

Zu der von Herrn Dr. Schlechtendal angeregten Frage

*) Ein klares Gemisch aus 4 Theilen kalt gesättigter Kaliumdicarbonatlösung und 1 Theil Quecksilberchloridlösung.

**) Gemisch von Magnesiumpulver mit chlorsaurem und überchlorsaurem Kalium.

über die Nahrungsveränderung der Insekten lieferte Herr Dr. Heyer einen weiteren Beitrag durch die Mittheilung, dass in den Vereinigten Staaten Nordamerikas eine Feldwanze, Blissus leucopterus, daselbst unter der Bezeichnung „The Chinch Bog" bekannt, ursprünglich auf den Gräsern des Felsengebirges lebend, neuerdings den Weizen befällt und dadurch für die Landwirthschaft sehr gefährlich wird. Die Lebensweise des Insektes, von welchem Abbildungen vorlagen, wurde näher beschrieben (Report of the Entomologist U. S. Dep. Ag. 1887).

Schluss der Sitzung $10^1/_4$ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung vom 12. December 1889.

Anwesend 20 Mitglieder.

Vorsitzender Herr Prof. Dr. v. Fritsch.

Anfang $8^1/_2$ Uhr.

Herr Privatdocent Dr. A. Schenck-Halle (Breitestr. 23) wird durch die Herren Dr. Baumert, Prof. v. Fritsch, Prof. Lüdecke als Mitglied angemeldet. Einen weiteren Zuwachs erfährt der Verein dadurch, dass unser früheres Mitglied, Herr Dr. Wilh. Pabst, nunmehr als Custos des naturhistorischen Museums in Gotha seine Mitgliedschaft wieder aufnimmt.

Herr Oeconomierath v. Nathusius spricht über jene merkwürdige Symbiose, in welcher die Waldbäume mit einem von Frank in Berlin als Mykorrhiza bezeichneten Pilze leben. Die Wurzeln der Bäume sind von dem Pilzmycel derartig dicht umgeben, dass dieses Pilzgewebe geradezu als Ernährungsorgan der Pflanze aufgefasst werden muss, indem es die Funktionen übernimmt, welche sonst den feinsten (hier fehlenden) Wurzelfasern zukommen. Mykorrhiza ist nicht immer an den Waldbäumen zu finden; ob ihr Fehlen die Bäume wesentlich schädigt und den Holzertrag herabmindert, ist noch nicht sicher festgestellt, obwohl die Beantwortung dieser Frage im bejahenden Sinne beachtenswerthe Fingerzeige für die Aufforstung von Oedland, Moor und Ackerland bieten würde. Die Schwierigkeiten, welche sich dem Waldbau auf solchen Flächen entgegenstellen, könnte man dann durch Impfung des Landes mit Mykorrhiza zu überwinden hoffen.

Herr stud. R. Schenck bemerkt dazu, dass bei einer Ericacee von der Küste des Mittelmeeres im hiesigen botanischen Garten eine Mykorrhiza vorhanden gewesen sei, die für einige Jahre verschwand und sich dann wieder einstellte, ohne dass Fehlen und Wiedererscheinen des Pilzes auf das Wohlbefinden der Pflanzen einen wahrnehmbaren Einfluss ausgeübt hätte.

Herr Goldfuss legte einige neue Erwerbungen der

Schlüter'schen Naturalienhandlung vor, nämlich ein Stück Boryslawit oder Marmor-Ozokerit, sowie Steinsalz mit Einschlüssen von Naphtha und Ozokerit. Beide Mineralien stammen aus Boryslaw in Galizien.

Herr Dr. Schlechtendal übergiebt dem Verein einige kleinere Arbeiten von Herrn Fr. Thomas in Ohrdruf und bespricht dieselben zum Theil.

I. Ueber einige neue exotische Cecidien machte Fr. Thomas in der Gesellschaft naturforsch. Freunde (Sitzungsbericht-Jahrg. 1889 No. 4). Mittheilungen. Es betreffen diese 1. Ein Erineum auf Maytenus Boaria Mol., einem chilenischen Strauche durch Phytoptus virescens Thomas. 2. Ein Erineum auf einer Euodia-Art von Queensland, Australien (erster Nachweis für das Vorkommen von Phytoptocecidien in Neuholland). 3. Triebspitzengalle von Helichrysum rosmarinifolium Less. aus Neu-Süd-Wales und Van Diemensland (mit Abbildung). 4. Eine pustelartige kleine Blattgalle von Eucalyptus sp., welche zahlreich auf einem Blatte warzenähnlich beide Blattseiten gleichmässig überragen. Nach den in den Gallen aufgefundenen Larven hält sie Th. für Cynipidengallen. 5. Vergrünung von Lauraceen durch Anguillulen in Amerika und zwar an Phoebe Antillana Msn. auf Portorico und an Ocotea Sprucei (Msn.) in Brasilien. 6. Phytoptocecidien an Lysimachia dubia Ait. mit Blüthenverbildung und Blattrandrollung von Nordsyrien. 7. Ein leuchtendrothes Erineum an Acer glabrum Torr. vom Frazer River im Westen von Nordamerika. 8. Blüthengalle durch Phytoptus an Bromus Kalmi (A-Gray) aus Colorado. 9. Triebspitzengalle von Euphorbia polycarpa Benth. von einer Cecidomyine aus Californien.

II. Ueber das durch eine Teuthredinide erzeugte Myelocecidium von Lonicera. Th. giebt eine genaue Beschreibung dieser schon Vallot (1836) bekannten, seitdem aber nur bei Wien und Zwickau i. S. an L. Xylosteum beobachteten Galle, deren Erzeuger Hoplocampa Xylostei ist, weist ihr Vorkommen in Thüringen nach und nennt als weiteres Substrat L. coerulea L., auf welcher Art er sie bereits 1885 am Kuhberg bei St. Gertrud im Suldenthale in Tyrol (2070 m Mh.) sammelte.

Der Ref. legt das Erineum von Maytenus Boaria aus Chile sowie das Myelocecidium von Kopl. Xylortei Gis. auf Lonicera coerulea aus dem Suldenthal zur Ansicht vor.

Herr Privatdocent Dr. Erdmann sprach über das Gefrierverfahren (Patent Poetsch) zur Abteufung von Schächten im sog. schwimmenden Gebirge und die Anwendung dieses Verfahrens zu Wasserbauten, z. B. Brückenpfeilern. Als Kältequelle wird dabei neuerdings die flüssige Kohlensäure benutzt.

Die praktische Brauchbarkeit des Verfahrens ist durch den Bau der schon im Betrieb befindlichen Schächte zu Charbonnages

de Houssu in Belgien und zu Rittergut Jessenitz bei Lübtheen in Mecklenburg bewiesen worden.

An der Besprechung nahmen u. a. theil die Herren Oberst a. D. v. Borries, Prof. v. Fritsch, Oekonomierath v. Nathusius und Dr. E. Erdmann.

Die Frage, in welcher Weise sich das thierische und pflanzliche Eiweiss an der Bildung der Meeressedimente sowie der Kalkschalen von Thieren betheiligt und wie die Struktur und Entstehung der unter dem Namen der Harting'schen Körperchen zusammengefassten eigenartigen, im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalk bestehenden Gebilde aufzufassen sei, bildete den Gegenstand längerer Erörterung seitens der Herren Prof. Lüdecke und Oekonomierath v. Nathusius, von denen der Erstere mehr die mineralogische, der zweite die zoologische Seite des Gegenstandes behandelte. Nach den Arbeiten von Harting und G. Rose über dieses Thema hat Gümbel konstatirt, dass weder auf optischem Wege noch durch das specifische Gewicht noch durch die Aetzflächen die Natur des kohlensauren Kalkes in diesem Falle erkannt werden kann, weil zwischen dem kohlensauren Kalk sich in den genannten Gebilden feine Häutchen aus organischer Substanz befinden, welche die Beobachtung erschweren. Die Harting'schen Körperchen, welche sich bilden, wenn Chlorcalcium und Alkalicarbonat durch eine Eiweisslösung diffundirend auf einander einwirken, besitzen eine schalige Struktur, die Andeutung eines Kernes ist vorhanden, ausserdem eine starke radiale Streifung. Ganz in der Form dieser Kalkosphäriten, welche Famenzien auch unter dem Mikroskop erzeugt hat, lassen sich auch bei völlig anderm Material, nämlich bei dem Inulin derartige Formen beobachten, welche man unter dem allgemeinen Namen der Sphäriten zusammengefasst. Dieselben können mannigfach zu Zwillingen erwachsen, zeigen auch mitunter eigenthümliche Auswüchse und Hörner, namentlich wenn sie an der Oberfläche schwimmend sich ausgebildet haben. Man hat auch die Perlen für derartige Körperchen gehalten; eine Ansicht, der sich der Vortragende, Herr v. Nathusius, nicht anzuschliessen vermag, da er die Perle als einen organischen Theil des Perlmuschelorganismus auffasst.

Prof. Luedecke macht darauf aufmerksam, dass schon durch Zusammenbringen von einem Kalksalze mit Eiweiss, also ohne Alkalikarbonat die Harting'schen Körperchen entstehen; das kommt nach Baumann daher, dass durch Mikroorganismen das Eiweiss zersetzt und kohlensaures und carbaminsaures Ammoniak gebildet wird, welches nun in Reaktion mit dem Kalksalz tritt. Der Vortragende weist auf die grosse Bedeutung dieser Thatsache für die Bildung der Kalkablagerungen im Meere hin.

Schluss der Sitzung $10^1/_2$ Uhr. Der Schriftführer:
Dr. H. Erdmann.

Sitzung am 19. December.

Anwesend: 13 Mitglieder.

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. Luedecke.

Anfang: $8^{1}/_{2}$ Uhr.

Als neue Mitglieder werden proclamirt:

Herr Dr. Adolf Schenck, Privatdocent der Geographie hier und

Herr Dr. Wilh. Pabst, Custos der naturhistor. Sammlungen des Herzogl. Museums in Gotha.

Die Versammlung beschliesst, die Sitzungen im neuen Jahr am 9. Januar wieder aufzunehmen. Der Vorsitzende erinnert dabei an die statutenmässig in der ersten Sitzung vorzunehmende Neuwahl des Vorstandes.

Im wissenschaftlichen Theile der Sitzung beantwortet zunächst Herr Dr. Baumert die in einer früheren Sitzung von Herrn Lehrer Bier gestellte Frage: Warum das Halle'sche Salinensalz sich bei Herstellung von Salzbretzeln und dergl. schwärzt, während das Beesenlaublinger Salz weiss bleibt?

Die vom Redner in Gemeinschaft mit Herrn Apotheker Schaumann mit beiden Salzsorten angestellten Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser, in der Bäckereipraxis gemachten Beobachtung und ergaben als wahrscheinlichste Ursache den grösseren Chlormagnesiumgehalt des Halle'schen Salinensalzes, welcher das Salz im Backofen längere Zeit feucht erhält und dadurch befähigt, aus dem sich bereits bräunenden Teige Farbestoffe aufzunehmen; reinigt man nämlich das Halle'sche Salz durch Umkrystallisiren, so verliert es diese Eigenschaft und bleibt beim Erhitzen mit Teig rein weiss.

Die Salzproben sowie Gebäckproben, welche das verschiedene Verhalten der beiden Salze deutlich erkennen liessen, waren dem Redner durch Herrn Lehrer Bier seitens des Herrn Bäckermeisters Gleisenring hier übermittelt worden.

In der sich anschliessenden Besprechung bemerkte Herr Dr. E. Erdmann, dass die schlechtere Beschaffenheit der halleschen Salzprobe wohl durch die Anreicherung der Halleschen Soole mit stassfurter Salz bedingt sei.

Die zweite Mittheilung des Herrn Dr. Baumert betraf einen künstlich gefärbten französischen Rothwein (Medoc, Bordeaux). Redner erläuterte das Verfahren der Prüfung von Rothwein auf sog. Säurefuchsin — rosanilinsulfosaures Natrium — und zeigte das Verhalten dieses, durch Amylalcohol dem Weine entzogenen, Farbstoffes gegen salzsaures und ammoniakalisches Wasser.

Derselbe Redner machte dann auf die kürzlich erschienene Schrift:

„Tod durch arsenhaltige Tapeten oder Vergiftung mit Phosphor“ von Prof. Dr. Rossbach-Jena

aufmerksam und legte Proben der Tapete und giftigen Anstrichfarbe vor, welche bei dem Otto'schen Giftmordprozess in Jena eine Hauptrolle gespielt hat und die der Vortragende Herrn Apotheker Dr. Stütz in Jena verdankt.

Redner ging dann im Laufe der Besprechung, an welcher u. a. die Herren Dr. E. Erdmann, Apotheker Kessler, Oberst v. Borries und Dr. Wartze Theil nahmen, näher auf die schädlichen Wirkungen von Arsenfarben an Wänden und Tapeten ein. —

Zum Schluss sprach Herr Gymnasiallehrer Dr. Riehm über das Leuchten der Leuchtkäfer z. B. der Johanniswürmchen und erläuterte eingehend die anatomische Struktur der Leuchtorgane, sowie den physiologischen Prozess des Leuchtens. Letzteres wird hervorgebracht durch die Oxydation einer von dem Thiere producirten Substanz, nicht aber vom lebenden Protoplasma selbst. An diese interessante Mittheilung knüpfte sich ebenfalls eine längere Besprechung.

Hierauf schloss der Vorsitzende Herr Prof. Luedecke die Versammlungen im alten Jahre mit den besten Wünschen für das neue.

Schluss: 10 Uhr. Der Schriftführer:
Dr. Baumert.

Literatur.

Kirchhoff, A., Forschungen zur deutschen Landes- und Volkskunde, im Auftrage der Central-Commission für wissenschaftliche Landeskunde von Deutschland herausgegeben.

III. Bd. Heft II. M. Jaeschke, das Meissner Land.
„ „ „ IV. A. Bezzenberger, die kurische Nehrung und ihre Bewohner.
IV. Bd. Heft I. Nordhoff, Haus, Hof, Mark und Gemeinde Nordwestfalens im historischen Ueberblicke.
IV. Bd. Heft III. F. Ratzel, die Schneedecke besonders in deutschen Gebirgen.

Nach einer Einleitung, welche allgemeine centralisirende Gesichtspunkte in den modernen Naturwissenschaften behandelt schildert Jaeschke den Umfang des abzuhandelnden Gebietes am Meissner, den petrographischen Bestand und den Bau der Schichten, die horizontale und verticale Ausdehnung, die Hochfläche von Lichtenau, den Kauffunger Wald, die Söhre, die Spangenberger Hügelketten, das Richelsdorfer und Sontraer Zechsteingebirge, den Ringgau, den Hunsrück, das palaeozoische Werragebirge, den Meissner, das Fulda- und Werrathal und endlich die Wasser scheide zwische letzteren beiden Flüssen.

Mehr ins Specielle geht die folgende Schrift von Professor Bezzenberger in Königsberg, welche von einer Karte und Textillustrationen begleitet ist und dem Leser manches Interessante bietet; im nächsten Hefte giebt Prof. Nordhoff einen historischen Ueberblick über Haus, Hof, Mark und Gemeinde in Nordwestfalen. Zunächst schildert er die Landschaft und Lage der Bauernhöfe, geht alsdann auf die germanische Mark, deren Besiedelung und Wirthschaft über, um sodann die sächsische Hofanlage in ihren Bestandtheilen, ihren Ackergeräthen u. s. w. zu beschreiben. Spätere Hofanlagen, die Mark, die ständischen Stufen der Landleute, das Schicksal der Höfe und Gebäude bilden den anderen Theil des fliessend und interessant geschriebenen Heftchens.

Das letzte der vor uns liegenden Hefte bringt eine Abhandlung über die Schneedecke in Deutschland. Man sollte meinen, dass ein derartiges Thema schon längst erschöpft wäre; aber gerade die vorliegende Arbeit zeigt, wie viel noch nicht darüber bekannt ist. Der Verfasser hat es sich angelegen sein lassen, theils persönlich ein reiches statistisches Material zu sammeln, theils durch Andere ein solches zusammenbringen lassen, so dass er viele neue lehrreiche Beispiele hat anführen können. Im ersten Kapitel behandelt er die Formen und die Bildung des Schnee's. Auf den reichen Inhalt desselben näher einzugehen, kann uns nicht einfallen; doch möchten wir hier eine Beobachtung mittheilen, welche wir in Halle in einem der vergangenen Winter machten; bei einer Temperatur von ca. -4^{0} C. fielen flitterartige perlmutterglänzende Krystalle von Schnee. Das Mikroskop belehrte uns, dass hier einfache Krystalle vorlagen, welche sich z. Th. als hexagonale Täfelchen von 0001 0P und $\infty P\ \bar{1}100$ begrenzt darstellten und welche nach 0001 0P tafelig ausgedehnt waren; zwischen gekreuzten Nicols zeigten sie sich entsprechend der hexagonalen Symmetrie in der Richtung der Hauptaxe einfach brechend; andere Krystalle, welche nach der Hauptaxe gestreckt waren, gehörten derselben Combination an; dieselben waren deutlich doppeltbrechend und gewöhnlich tafelig nach $\bar{1}100\ \infty P$ ausgedehnt. Sternchen etc. zeigten sich bei diesem Schneefall nicht.

Bei der Ausarbeitung haben den Verfasser mit Beobachtungsmaterial und Mittheilungen besonders unterstützt H. Berthold in Schneeberg, Prof. Damian-Trient, Dr. Gruber-München, Dr. Hellmann und Dr. Assmann-Berlin, Dr. Lang und Dr. Erck-München, Dr. Schreiber, Prof. Hertzer-Wernigerode, Freiherr von Raessfeld-Landshut, Dr. Schmitz-Schmiedefeld, General v. Orff-München, Prof. Kirchhoff-Halle u. s. w.

Auch der Autor selbst hat zur Beobachtung der betreffenden Verhältnisse sich längere Zeit auf dem Brocken, dem Wendel-

stein und in den Bayerschen Alpen aufgehalten, so dass er eine Menge Dinge mitgetheilt hat, welche zum kleinern Theile wohl auch schon vor ihm Andere beobachtet haben, die er aber zuerst in wissenschaftlicher Form verarbeitet hat; auf diesem Wege erfahren wir manches Neue über die Bildung und Dauer der Schneedecke, die Ablagerung derselben, die Lagerung und Verbreitung der Firndecke, die Umgestaltung und Umformung des Schnee's zu Firn und seine Bewegung, sowie endlich über die Bedeutung der Schneedecke für den Boden, die Pflanzen, die Quellen und die unterste Luftschicht. Dem geographischen Leser wird das Lesen des fliessend geschriebenen Werkchens einen grossen Genuss bereiten.

Halle a. S. Luedecke.

Hallier, Ernst, Kulturgeschichte des neunzehnten Jahrhunderts in ihren Beziehungen zu der Entwicklung der Naturwissenschaften, mit 180 in den Text gedruckten Abbildungen. Stuttgart, F. Enke, 1889.

Der Verfasser hat sich ein hohes Ziel gestellt: den Einfluss der Naturwissenschaften auf unsere Kulturgeschichte zu schildern, ein Ziel, welches auf den ersten Blick für die Kraft des Einzelnen als zu weit gesteckt erscheint. Dennoch hat der Verfasser im Grossen und Ganzen mit vielem Geschick seine schwierige Aufgabe, wenn auch nicht — und das war ja wohl von vornherein ausgeschlossen — auf allen Gebieten der Naturwissenschaft und Philosophie gleichmässig, gelöst.

Er theilt sein Werk in 3 Abschnitte; im ersten bespricht er die Vorbereitung zur neuen Weltanschauung, Immanuel Kant und dessen Weltanschauung und die Entwickelung der Naturwissenschaften im vorigen Jahrhundert, im zweiten Abschnitt bringt er die Fortschritte der Philosophie mit Kant, die Entwickelung der empirischen Naturforschung, die Abstammungslehre und deren Einwirkung auf die Naturforschung; die letzte Abtheilung schildert den Einfluss der Naturforschung auf die übrigen Wissenschaften, die Künste das Gewerbe, den Handel und Verkehr, Ackerbau, Land- und Forstwirthschaft, Gartenbau, auf das häusliche und öffentliche Leben u. s. w.

Noch schwieriger, als das Buch zu verfassen, ist es, über dasselbe abzurtheilen; überall bei den einzelnen Wissenschaften hat es sich der Verfasser angelegen sein lassen, die für die Kulturgeschichte wichtigsten Daten herauszuheben und deren Einfluss auf die Kulturgeschichte zu zeigen. Möchte es ihm gelungen sein, ein möglichst homogenes Bild zu liefern! Uns möchte es fast scheinen, als ob er sich an einzelnen Stellen zu tief in die Specialien vertieft hätte (Astronomie z. B.) Jedenfalls wird das Buch vielen Lesern auf den verschiedensten Gebieten reiche

Anregung verschaffen und so auch mit dazu beitragen, weitere Kreise für die Naturwissenschaften anzuregen.

Halle, Saale. Luedecke.

J. Epping, Astronomisches aus Babylon oder das Wissen der Chaldäer über den gestirnten Himmel. (Unter Mitwirkung von J. R. Strassmaier.) Freiburg i/Br., Herder'sche Verlagsbuchhandlung 1889. M. 4.

Das vorliegende Buch ist ein wichtiger Beitrag zur Geschichte der Naturwissenschaft. Es ist hervorgegangen aus der gemeinsamen Thätigkeit zweier Männer, die sich zu einem solchen Geschichtswerke vortrefflich ergänzen. Denn eine erfolgreiche Forschung auf dem Gebiete der Geschichte der Naturwissenschaft erfordert nicht nur naturwissenschaftliche, sondern vornehmlich auch gründliche philologisch-historische Kenntnisse. Beides ist nur selten in einer Person vereinigt, darum ist ein solches Bündniss zu gemeinsamen Schaffen wie bei dem vorliegenden Buch durchaus wünschenswerth und zweckmässig. Als der Bearbeiter des assyriologischen Theiles tritt uns Strassmaier entgegen, während Epping die astronomischen Berechnungen übernommen hat.

Das Buch beginnt mit einer Einleitung, welche einige wichtige Bemerkungen über astronomische Keilinschriften enthält. Sodann folgen in einzelnen Kapiteln die chaldäischen Berechnungen des Neumondes, der Mond-Ephemeriden und der Planeten-Ephemeriden. In einem Schlusskapitel werden die Hauptergebnisse der Untersuchung noch einmal zusammengefasst und zwar in zwei gesonderten Abschnitten als chronologische und astronomische Ergebnisse. Hiernach hat jetzt die seleucidische Aera eine solche Festigkeit erhalten, wie sie kaum eine andere vor der christlichen Zeitrechnung besitzt. Der Jahresanfang derselben fällt auf den Herbst des Jahres 310 v. Chr. Wir empfehlen das Buch allen, welche sich über das Wissen der Chaldäer von dem gestirnten Himmel Belehrung zu schaffen wünschen, aufs wärmste. W. Ule.

Wilh. Kreidel, Untersuchungen über den Verlauf der Flutwellen in den Ozeanen. Inaug.-Dissertation. Frankfurt a/M., Reitz u. Köhler, 1889.

Die Theorie der Flutwellenbewegung bildet eines der schwierigsten Probleme der Ozeanographie. Auch der Verfasser der vorliegenden Schrift ist noch keineswegs in der Lage, „den Schleier, der über einer so räthselhaften Erscheinung, wie die Gezeiten sind, liegt, völlig zu heben“; vielmehr ist es nur seine Absicht, zu prüfen, in wie weit die von Börgen aufgestellten Sätze und die Ergebnisse der Krümmel'schen Untersuchungen

über die Flutwellen der Nordsee, auch auf dem offenen Ozean Bestätigung finden. Von der Theorie Börgens giebt der Verfasser in der Einleitung eine ziemlich eingehende Darstellung. Darnach hängt der Eintritt der Hafenzeit von dem Bodenrelief ab, über welches die betreffende Welle zu laufen hat. Für den Atlantischen Ozean findet Börgen weiter nach seinen Untersuchungen, dass sich in demselben das Hauptsystem der Flutwellen von Süd nach Nord fortpflanze. Allein zur Erklärung sämmtlicher Gezeitenerscheinungen auf dem Atlantischen Ozean reicht die Theorie Börgens nicht aus. Dieselbe ist nach der Ansicht des Verfassers überhaupt nicht einwurfsfrei. Für die Nordsee hat nun Krümmel das System der Flutwellenfortpflanzung genau festgestellt. Es treten hier zwei Flutwellen deutlich hervor, welche die Hafenzeiten an der schottischen und norwegischen Küste bestimmen. Am Südufer der Nordsee entsprechen die Hafenzeiten jedoch keineswegs dem regelrechten Verlauf einer der beiden Flutwellen. Die Erklärung für die Hochwasser an dieser Küste findet Krümmel in dem Ueberwiegen der einen oder der anderen Flutwelle bei dem Zusammentreffen beider. Die höhere Flutwelle bestimmt stets die Hafenzeit derart, dass sie der Ankunftszeit der stärkeren Welle wesentlich näher liegt.

In dem 1. Kapitel werden die Flutwellen im Südatlantischen Ozean nach diesen Gesichtspunkten untersucht. Die von Börgen angenommene S.-N.-Richtung der Flutwelle ist darnach nicht vorhanden. Es überrascht auch diese Thatsache keineswegs. Denn Börgen hat bei seinen Untersuchungen die Einwirkung der Erdrotation unbeachtet gelassen. Durch dieselbe muss eine Flutwelle auf der nördlichen Hemisphäre nach ihrer rechten Seite hin, auf der südlichen dagegen nach der linken hin aufsteigen. Unter Berücksichtigung dieses Faktors und unter Hinzuziehung der Krümmel'schen Resultate untersucht nun der Verfasser das südatlantische Flutwellensystem und gelangt zu einem Ergebniss, das der so erweiterten Theorie Börgens viel Wahrscheinlichkeit verleiht.

Die Flutwellen im Nordatlantischen Ozean bilden den Inhalt des zweiten Kapitels. Hier erweisen sich die Angaben Börgens in keiner Weise als ausreichend. Auch des Verfassers Versuch zur Aufklärung des nordatlantischen Flutwellensystems erlangt nur eine gewisse Wahrscheinlichkeit, indem derselbe nur einzelne gut stimmende Resultate hervorbringt. Genaue Beobachtungen der Gezeitenströme werden hier vielleicht den gewünschten Aufschluss geben können.

Im letzten Kapitel sind die Flutwellen des Indischen Ozeans behandelt. Ueber das Flutwellensystem in dem südlichen Theile dieses Weltmeeres geben die aus der Untersuchung gewonnenen Resultate noch keine bestimmte Aufklärung. Von dem nördlichen Theile gilt im Wesentlichen dasselbe, sodass wir hier noch weit

von der Ergründung der Erscheinungen entfernt sind. Störend ist vor allem die mangelnde Kenntniss der Tiefenverhältnisse, da von der Seetiefe die Flutwellenbewegung in hohem Masse abhängig ist.

Die für den stillen Ozean angestellten Untersuchungen haben ebenfalls zu positiven Resultaten nicht geführt. Hier wird das Flutwellensystem durch die zahlreichen Inseln stark beeinflusst.

Die vorliegende Schrift muss als ein dankenswerther Beitrag zur Ozeanographie bezeichnet werden. W. Ule.

Kalendarische Schriften von Dr. B. M. Lersch. 1. Kalender des Naturbeobachters von Dr. B. M. Lersch. Mit 2 Täfelchen zur Berechnung des Ostervollmonds und der davon abhängigen Festtage und zur Wochentagsberechnung. Köln und Leipzig bei E. H. Mayer 1880. 92 S. Oct.

2. Neue Kalender-Tabellen für Vergangenheit und Zukunft. Aachen 1888, bei R. Barth. 4 Bl. kl. Quer-Quart.

3. Einleitung in die Chronologie oder Zeitrechnung verschiedener Völker und Zeiten nebst christlichen und jüdischen Festkalender von Dr. B. M. Lersch. Aachen 1889, bei R. Barth. 184 S. Oct.

No. 1 enthält eine grosse Zahl von meteorologischen und phänologischen Beobachtungen aus alter und neuer Zeit in kalendarischer Ordnung, deneben Raum zum Eintragen neuer Beobachtungen. Die beiden angehängten Täfelchen umfassen mit den dazugehörigen Erklärungen nur je eine Octavseite, sind also sehr compendiös, — sie verlangen allerdings eine kleine Rechnung (Add. u. Subtr.), doch ist dieselbe sehr leicht auszuführen. Die Tafeln gehören also, wenn man sie in die früher (diese Zeitschrift Bd. 46, S. 1—104) besprochenen immerwährenden Kalender einreihen will, in die Klasse I (S. a. a O. S. 25), doch unterscheiden sie sich von den dort angeführten, durch ihre ganz eigenthümliche Einrichtung; hervorzuheben ist besonders, dass auf die bekannten Ausnahmen bei der Gregorianischen Osterbestimmung die gebührende Rücksicht genommen ist, — was bekanntlich nicht überall geschehen ist.

No. 2 bietet dieselben Tabellen in etwas erweiterter Form, sie sind nämlich vermehrt durch eine stellbare Tafel (Klasse IV) welche Sonntage und Ostervollmonde ohne Berechnung ergiebt. Diese Tabellen sind allen Interessenten wegen ihrer wirklich originellen und einfachen Einrichtung aufs Wärmste zu empfehlen.

No. 3 beabsichtigt dem Anfänger einen Wegweiser für die rechnende Chronologie zu bieten; es ist allerdings kein umfangreiches Lehrbuch, wie schon aus der Seitenzahl zu ersehen. In Folge einer sehr sparsamen Druckeinrichtung enthält es aber trotzdem eine überreiche Fülle an Stoff, — die überall ange-

führten Quellen geben auch dem Leser Gelegenheit, die ihn besonders interessirenden Punkte weiter zu verfolgen. Der Inhalt ist in 40 Paragraphen vertheilt, zuerst werden die allgemeinen astronomischen Grundlagen der Zeitrechnung vorgetragen, dann folgen die Kalender der alten Griechen und Römer, der alten Hebräer, der Araber und Mohamedaner; ferner der französische Revolutionskalender, sodann auch die Zeitrechnung der Chinesen und Japaner. Am ausführlichsten wird aber der christliche Kalender behandelt, und zwar in 14 Paragraphen die kalendarischen Einrichtungen der abendländischen Kirchen und in einem die der morgenländischen. Auch der heutige Kalender der Juden findet die nöthige Berücksichtigung. — Das Buch ist offenbar mit grosser Sorgfalt und Genauigkeit zusammengestellt und wird für die Orientirung in der Zeitrechnung sehr gute Dienste leisten, nicht nur für die Chronologie im engern Sinne, sondern auch für die Eintheilung der Zeit in Stunden u. s. w. (z. B. für die italienische Stundenzählung, Datumwechsel und dergl.) Wenn ich trotzdem einige Punkte zusammenstelle, bei denen dem Herrn Verf. kleine Ungenauigkeiten untergelaufen sind, so wird man, wie ich hoffe, bei der grossen Menge des zu bewältigenden Stoffes keinen Anstoss daran nehmen. — Da ist z. B. gleich im ersten Absatz gesagt, dass der Sterntag um $^1/_{360}$ kürzer sei, als der Sonnentag, während es doch etwa $^1/_{365}$ heissen muss. — Eine Ungenauigkeit ist es auch, wenn es heisst das Jahr 708 nach Erbauung Roms sei wegen seiner Länge (445 Tage) als das Confusionsjahr bezeichnet, die Bezeichnung heisst jedenfalls richtiger: annus confusionis ultimus, d. h. das letzte Jahr der Verwirrung, weil Cäsar nun durch die Einführung seines Kalenders der vorher herrschenden Verwirrung ein Ende machte. Wenn S. 72 die Frage erörtert wird, ob der Schalttag im Februar vor oder nach dem 24. eingeschaltet worden sei, so dürften die Namen Mommsen und Brockmann wohl nicht unerwähnt bleiben. — Nicht einverstanden bin ich ferner mit der eigenthümlichen Erklärung der Wochentagsnamen auf S. 8, Z. 14 ff.; die als „gekünstelt“ zurückgewiesene Erklärung dürfte doch wohl immer noch die meisten Anhänger zählen. Missverständlich ist auch der erste kleingedruckte Absatz auf S. 100, wo die „Zeichen“ und die „Sternbilder“ des Thierkreises nicht gehörig auseinander gehalten sind. Am wenigsten befriedigt der § 31, welcher von den Osterfesten in den 7 ersten Jahrhunderten und den damaligen Osterdifferenzen handelt; da jedoch dieser Abschnitt für die meisten Leser kein bes. Interesse bietet, so will ich nicht näher darauf eingehen. —

Der Druck des Buches ist im allgemeinen correct, namentlich bin ich in den Zahlen keinem Druckfehler begegnet, nur in den Namen findet man ab und zu einen falschen Buchstaben, so steht S. 71 Mösius statt Masius, S. 100 und 102 Kalten-

brenner statt Kaltenbrunner, S. 102 Rieve statt Stieve, S. 3 Behringerstrasse, S. 100 Dyonis, S. 126 Hyppolyt u. dergl. S. 82, Z. 18 v. r. ist vor „Hälfte“ offenbar das Wort „letzte“ ausgefallen, was der Leser leicht selbst ergänzen kann. Im übrigen muss der gute und übersichtliche Druck, die Bezeichnung der minder wichtigen Absätze durch kleinere Lettern u. dergl. Aeusserlichkeiten rühmend anerkannt werden. Das grösste Interesse aber boten dem Referenten die Paragraphen 27, 28 und 34 mit ihren Regeln und Tabellen zur Bestimmung der Wochentage und Osterfeste. Dass hierfür, namentlich für die Bestimmung der Wochentage mehrere Formeln gegeben sind, ist nicht überflüssig, sie dienen nicht nur zur Controlle (wie der Verf. gleichsam entschuldigend bemerkt), sondern sie sind auch deshalb willkommen, weil häufig einem Leser die eine Methode verständlicher erscheint, einem anderen Leser die andere. Auf diese Methoden selbst einzugehen aber, glaube ich, ist hier nicht am Platze, um so weniger da Alle, welche sich für diese Dinge interessiren, sich das Buch gewiss bald anschaffen werden.

Erfurt im Dec. 1890. Schubring.

Hinterwaldner, Prof. Joh. Max, Wegweiser für Naturaliensammler, eine Anleitung zum Sammeln und Conserviren von Thieren, Pflanzen und Mineralien jeder Art, sowie zur rationellen Anlage und Pflege von Terrarien, Aquarien, Volièren etc. Pichlers Wwe. u. Sohn. Wien, V. Margarethenstrasse 2.

Man macht oft die Bemerkung, dass viele Laien anfangen sich mit Naturaliensammeln zu beschäftigen, diese Thätigkeit eine gewisse Zeit pflegen, um sodann plötzlich damit aufzuhören. Der Grund für diese Erscheinung ist, dass sie der Schwierigkeiten, welche sich beim Conserviren der gesammelten Gegenstände entgegenstellen, nicht Herr zu werden vermögen und so lieber eine Thätigkeit aufgeben, welche vielen grosses Vergnügen bereitet haben würde. Es kann daher nur mit grosser Freude begrüsst werden, wenn ein auf diesen Gebieten Erfahrener es übernimmt eine Anleitung dafür zu schreiben. Das Werk hat folgenden Inhalt: Nach einem Vorwort bespricht der Verfasser das Sammeln und die Pflege der Thiere und zwar in folgenden Kapiteln: Das Sammeln von Wirbelthieren, Insekten, Tausendfüsslern, Spinnenthiere, Krustenthiere, Würmer, Weichthiere, Stachelhäuter, der Darmlosen und Urthiere. Pflege und Zucht der Thiere. Zoologische Gärten, Volièren, Terrarien, Aquarien. Das Sammeln von Pflanzen, Mineralien und Fossilien. Im neuen Abschnitt kommt: das Conserviren von Naturobjekten, Allgemeines, die nasse Conservirung der Naturalien. Allgemeines, das Einlegen von Thieren: von Säugethieren, von Vögeln, von Reptilien, Amphibien und Fischen, von Insekten, Tausendfüsslern

und Spinnenthieren, von Krustenthieren, von Würmern, von Weichthieren, von Stachelhäutern, von Darmlosen und Urthieren. Es folgt: das Einlegen der Pflanzen, der Mineralien, sowie die Herstellung und Aufbewahrung mikroskopischer Dauerpräparate und die trockene Conservirung und Aufbewahrung der Naturalien, speciell Ausstopfen und Aufbewahren der Säugethiere, Vögel, Reptilien, Amphibien und Fische. Nun folgt ein Abschnitt über die Anfertigung von Abgüssen und Abdrücken, die Herstellung und Aufbewahrung von Skeletten, Muskelpräparaten, Blutgefässpräparaten und Präparate des Magens, der Gedärme, des Gehirns u. s. w. Die beiden folgenden Abschnitte verbreiten sich über die trockene Aufbewahrung von Thieren und Pflanzen, sowie von Mineralien und Fossilien. Endlich finden sich Anweisungen zur Herstellung von Krystallmodellen und Gebirgsprofilen, welchen sich zum Schluss Anweisungen über Localitäten, Inventarisirung, Tausch und Versendung von Naturalien anschliessen.

Das Buch wird sicherlich vielen Sammlern, besonders denjenigen, welche eine grössere naturwissenschaftliche Anstalt in der Nähe haben, von grossem Nutzen sein.

Halle a. S. Luedecke.

Thiermedicinische Vorträge, herausgegeben von Dr. Georg Schneidemühl in Halle a. S. Buchdruckerei des Waisenhauses. 1888.

Wenn sich der Unterzeichnete erlaubt, dieses literarische Unternehmen unseres, jetzt als Docent an der Universität Kiel wirkenden, Vereinsmitgliedes an dieser Stelle zu erwähnen, so thut er es selbstverständlich nicht in der Absicht, unberufener Weise ein Urtheil über den (bereits von zuständiger Seite anerkannten) fachwissenschaftlichen Werth dieser unlängst begonnenen Sammlung von Vorträgen abzugeben, sondern er möchte nur die Leser dieser Zeitschrift darauf hinweisen, dass diese Vorträge auch ein weiteres Interesse für sich in Anspruch nehmen dürfen.

So giebt z. B. in dem zweiten der in zwanglosen Heften erscheinenden Vorträge der Prosector Edelmann in Dresden ein anschauliches Bild über die „Fortschritte auf dem Gebiete der Verdauungslehre“.

Unter den sonstigen zahlreichen, deutschen und ausländischen Mitarbeitern, welche der Herausgeber für sein Unternehmen zu interessiren und zu gewinnen wusste, befinden sich Namen ersten Ranges auf thierärztlichem, medicinischen, zoologischen und landwirthschaftlichem Gebiete, so dass man schon aus diesem Grunde den folgenden Heften, welche zu je zwölf in einem Bande vereinigt werden sollen, mit grossen Interesse entgegensehen darf.

Halle a. S. G. Baumert.

Die Arzenei- und Genussmittel in ihrer commerciellen und ethnographischen Bedeutung. Vortrag von Prof. Eduard Schär. Basel 1888 (Benno Schwabe).

Auf diesen interessanten Vortrag, welcher am 12. Januar 1888 im Rathhaussaale zu Zürich gehalten wurde und das Schlussheft des 9. Band der Sammlung der in der Schweiz gehaltenen öffentlichen Vorträge bildet, sei hiermit nachträglich aufmerksam gemacht.

Halle a. S. G. Baumert.

Prometheus. Illustrirte Wochenschrift über die Fortschritte der angewandten Naturwissenschaften, herausgegeben von Dr. Otto N. Witt, Docent an der Kgl. technischen Hochschule zu Berlin. (Verlag von R. Mückenberger, Berlin. Preis vierteljährlich 3 M.)

Diese Wochenschrift stellt sich die höchst dankenswerthe Aufgabe: die wichtigsten Errungenschaften namentlich der angewandten Naturwissenschaften in Wort und Bild dem gebildeten Publikum zu vermitteln und in diesem Sinne an dem grossen Werke der Förderung allgemeiner Bildung mit zu arbeiten.

Die eben erschienene erste Nummer enthält, ausser einer „Rundschau“, einer „Bücherschau“ einer, dem Verkehr mit den Lesern gewidmeten, Rubrik „Post“ folgende Originalartikel:

Etwas von der Braunkohle (Engelhardt). — Neue Doppelschrauben-Schnelldampfer der Hamburg-Amerikanschen Packetfahrt-Actien-Gesellschaft (mit 3 Illustrationen). — Neue Metalle und Legirungen: 1. Siliciumkupfer, seine Darstellung, Eigenschaften und Anwendung (v. Knorre). — Der Lichtautomat. —

Das in der Rede stehende neue litterarische Unternehmen, für dessen Gediegenheit der bekannte Name des Herausgebers Gewähr leistet, kann hoffentlich auf eine rege verdiente Förderung Seitens unserer Vereinsmitglieder rechnen.

Halle a. S. G. Baumert.

Compendium der Arzeneiverordnungslehre für Studirende und Aerzte von Prof. Dr. R. Kobert, Director des pharmacologischen Institutes zu Dorpat.

Das vorliegende, dem Director der medicinischen Klinik hierselbst, Geh.-Rath Prof. Dr. Weber gewidmete und schon im vorigen Jahre erschienene Werk unseres hochgeschätzten, im Laboratorium wie am Schreibtisch unermüdlich thätigen Vereinsmitgliedes hat in den Kreisen, für welche es zunächst bestimmt ist, bereits eine so willkommene Aufnahme gefunden, dass es vollständig überflüssig wäre, den zahlreichen Empfehlungen dieses Buches hier noch eine weitere hinzuzufügen.

Die den Inhalt desselben bildende Disciplin ist keine ausschliesslich medicinische, sondern sie besitzt auch eine pharmaceutische Seite und dieser Umstand giebt hier Veranlassung, nachträglich noch des in Rede stehenden Werkes an dieser Stelle zu gedenken.

Dasselbe zerfällt in einen allgemeinen und einen speciellen Theil und verbindet in der, seinem Verfasser eigenen Weise Theorie und Praxis.

Der allgemeine Theil handelt u. a. vom Recepte, den Apotheken, Pharmacopöen, den Formen officineller Mittel, den wichtigsten gesetzlichen Vorschriften, gewissen Arzeneimischungen, von Maassen und Gewichten, Vehikeln, Corrigentien u. s. w. An geeigneter Stelle sind Tabellen über den Gehalt verschiedener Drogen an ätherischen Oelen, ferner über die procentische Zusammensetzung officineller Mittel u. s. w. eingefügt.

Der zweite Theil ist dann den zahlreichen Heilmitteln und Hilfssubstanzen gewidmet, unter den 3 Rubriken der trockenen, festweichen und flüssigen Arzeneiformen. Bemerkt sei noch, dass sich der Verfasser nicht auf die in der Ph. G. II enthaltenen Medicamente und Materialien beschränkt, so dass z. B. auch Dinge, wie die Brandt'schen Schweizerpillen berücksichtigt sind.

Vorstehende Zeilen bezwecken nur dem etwaigen Irrthume zu begegnen, als ob das Kobert'sche Compendium der Arzeneiverordnungslehre, weil specifisch medicinisch, des Interesses für pharmaceutische Kreise entbehre.

Halle a. S. G. Baumert.

J. Loeb. Der Heliotropismus der Thiere und seine Uebereinstimmung mit dem Heliotropismus der Pflanzen. Würzburg. Verlag von Georg Hertz. Preis 4 Mark.

Der Verfasser, der bereits vor zwei Jahren zwei kurze Aufsätze über den thierischen Helio- und Geotropismus veröffentlichte, (Sitzungsber. der physicalisch-medicinischen Ges. zu Würzburg) hat jetzt die ausführliche Arbeit vollständig erscheinen lassen. Der Verf. hat das unbestreitbare Verdienst, physiologische Methoden, wenn auch zum grossen Theil sehr einfache (was manchem ein Nachtheil scheinen könnte, vielleicht aber gerade besonders empfehlenswerth ist) auf eine grössere Reihe von Thieren, namentlich Kerbthiere angewandt zu haben. Die Experimente, zumal soweit sie sich im allereinfachsten Rahmen etwa der Graber'schen Methodik halten, soweit sie zerstreutes oder direktes, blaues oder rothes Licht oder Beschattung wirken lassen, haben sehr viele hübsche und durchsichtige Resultate ergeben und verdienen unbedingt Beachtung, daher das Büchlein sehr lesenswerth ist. Anders, ganz anders sogar, glaube ich die Deutung: L. zieht energisch gegen den jetzt noch immer üb-

lichen Anthropomorphismus, Instinkt, Reflexe und dergl. zu Felde, namentlich gegen Graber, Darwin und Romanes. Er polemisirt gegen ersteren, wenn er dem einen Thiere eine Vorliebe für Blau, dem anderen eine für Roth vindicirt (es mag sein, dass Graber in seinen Schlüssen sich hier und da einiger Uebertreibung schuldig gemacht hat, wie das bei Verallgemeinerungen leider beinahe unvermeidlich zu sein scheint), er setzt dafür die Brechbarkeit der Strahlen ein und zeigt, dass die stärker brechbaren Strahlen stärker richtende Wirkung haben, als die auf der rothen Seite des Spektrums (Mittelfarben zwischen Blau und Roth werden nicht angewendet). Als ob Graber bei der Auswahl rother und blauer Gläser einen anderen Gedanken gehabt hätte! Ueber den anthropomorphen Standpunkt denken wir aber doch wohl etwas anders als L. Wenn wir von roth „liebend" sprechen, so meinen wir wohl erstens, dass die Thiere ähnlicher Empfindungen und Reize fähig sind als wir selbst, eine Annahme, auf der überhaupt das ganze Verständniss der Thiere im Grunde beruht, bei aller zu erschliessenden Abstufung, und wir meinen zweitens, dass die Thiere und wir selbst, namentlich in Folge der freien Beweglichkeit und daraus erwachsenden Vielseitigkeit, in unseren Handlungen durch eine so grosse Menge verschiedener Faktoren beeinflusst werden, dass eine exakte Auflösung derselben vor der Hand noch nicht möglich und daher ein psychologischer Ausdruck mit Vortheil zur Bezeichnung der Resultante gesetzt wird. Der anthropomorphe Standpunkt der Zoologen ist doch etwas g a n z anderes als etwa der anthropocentrische, wie man's genannt hat, in der Geologie in Bezug auf die Stellung der Erde im Weltall. Anthropomorph, als gegensätzlich zu exakt etwa, wäre jener Ausdruck nur dann, wenn man sich dächte, dass Liebe etwas wesentlich anderes wäre, als das Resultat einer Summe von äusseren Einwirkungen auf das Protoplasma in seinen vielen histologischen Gliederungen in unserem Leibe, über die sich L. einfach wegzusetzen scheint (mit Ausnahme der letzten Abschnitte). Es handelt sich um Combinationen, zu deren Verständniss nicht nur der vorliegende Organismus als äusserst complicirte Maschine, sondern auch die Kette der Vorfahren unter den verschiedenen biologischen Bedingungen zu untersuchen ist. Anders bei L. Wenn junge, eben ausgekrochene Raupen hungrig dem Lichte nachgehen und bei der Natur ihrer Nahrung, d. h. der Knospen an den oberen Zweigtheilen, streng diesem Triebe folgen, so ist ihm das genau dieselbe Wirkung, als wenn die Pflanze sich zum Lichte einstellt, der Spross in der Richtung der Strahlen, die Blätter senkrecht dazu. Ja L. scheint eine Raupe, so oft er später von ihrem bilateral-symmetrischen Bau spricht, doch den radiär gebauten Axentheilen der Pflanze zu parallelisiren! Kurz es handelt sich in allen den Fällen, wo Thiere zeitweilig dem Lichte folgen,

um denselben Heliotropismus, den Sachs bekanntlich bei Pflanzen experimentell zum Verständnisse gebracht hat. Allerdings kommen bei der Untersuchung der Intensitäten hübsche Resultate heraus, z. B. warum eine Motte in die Lampe fliegt (wobei das psychische Moment, sagen wir der Fascinirung, meiner Meinung nach, doch noch keineswegs voll beseitigt ist). Aber etwa der Versuch zu einer Erklärung, warum Raupen und Schmetterlinge, so wie Imagines von Fliegen positiv, die Maden aber negativ heliotrop sind, wird auch nicht einmal angestrebt. (Man kann vielleicht an die Beleuchtung zu der Zeit, als die Thiere entstanden, denken, worauf ich an anderer Stelle zurückkommen werde.) Zunächst aber ein Wort über den Vergleich mit der Pflanze. Er passt aus mindestens zwei Gründen gar nicht. Bei den Pflanzen, wenigstens den grünen, auf die es hier ankommt, ist durch das Chlorophyll eine absolut andere Ernährung gegeben, die vom Lichte direkt abhängig ist, daher ihre gründliche Beziehung zum Licht. Davon kann bei Thieren nicht die Rede sein. Zweitens ist die Art und Weise, wie sich das Licht geltend macht, eine absolut verschiedene. „Vorläufig“, sagt Frank-Leunis zur Erklärung des positiven und negativen Pflanzenheliotropismus, „lässt sich nur annehmen, dass die Lichtstrahlen in denjenigen Zellen, deren Längsachse nicht mit ihnen parallel steht, in zweierlei entgegengesetzter Art das Längenwachsthum modificiren.“ L. scheint beinahe bei Thieren eine ähnliche direkte Einwirkung der Lichtstrahlen auf das Plasma, wenn nicht für das Wachsthum, so doch zur Bewegung, anzunehmen. Aber es ist klar, dass bei blinden Thieren nur die Lichtstrahlen, welche auf die Epidermis, und bei sehenden die, welche auf die Augen wirken, in Betracht kommen, wie denn die Entstehung der Augen an und für sich die total verschiedene Reaction der Thiere auf Licht illustrirt. Von da gehen die sensitiven Nerven zum Centrum und von diesem die motorischen zu den sehr mannigfachen Bewegungsorganen, — durch Reflex zum mindesten. Den Beweis, dass Schmetterlinge, die im Zimmer stets nach dem Hellen gehen, unbedingt unter dem gleichen Einfluss des Heliotropismus stehen, wie die Pflanzen, würde ich nur dann für erbracht ansehen, wenn sie ausserhalb des Fensters schnurstracks der Sonne zuflögen, bis der Wind sie wegtrieb oder die dünneren Luftschichten sie nicht mehr zu tragen vermöchten. Was L. bewiesen hat, scheint nur zu sein, nicht dass die Thiere demselben Heliotropismus unterliegen, wie die Pflanzen, sondern dass sie dann, wenn sie das Dunkle oder Helle aus irgend einem Grunde aufsuchen, von den verschieden brechbaren Strahlen in derselben Weise verschieden erregt werden, wie die Pflanzen, — aber auch nur dann, sonst würde der negativ heliotrope Frosch sich nicht so gern und so oft in den grellen Sonnenschein setzen. Im Grunde aber läuft der Beweis auf die auch für uns giltige

und vom Verf. erwähnte Thatsache hinaus, dass vom Blau eine geringere Intensität uns erregt, als vom Roth. — Wie der Helio-, so wird der Geotropismus der Thiere untersucht. Es ist ganz bestimmt interessant zu erfahren, dass viele Thiere den Kopf gerade nach unten richten während der Ruhe, andere nach oben. Aber im Ganzen ist es ziemlich überflüssig, den Geotropismus der Thiere überhaupt erst aufsuchen zu wollen. Da sie nicht durch Wurzeln in der Erde befestigt sind, giebt es bekanntlich nur wenige, die der Schwerkraft so scheinbar zum Trotz sich halten können wie eine Spannerraupe, einem schräg gewachsenen Baume oder Zweige vergleichbar. Die ganze gelenkige Beweglichkeit der Thiere, im Gegensatz zu dem durchgehenden continuirlichen Pflanzenskelet, erlaubt ihnen nicht, auch nur für kurze Zeit nicht geotropisch zu sein. — Aehnlich, glaube ich, wird man über Stereotropismus und Contaktreizbarkeit (Worte stellen ja zur rechten Zeit sich ein) urtheilen müssen. Dass manche Thiere, wie die Forfikulen, gern in concave Winkel, Raupen gern auf convexe Zweige sich setzen u. dergl., wird man nicht, wie bei Pflanzen, auf einfache physikalische Einwirkungen auf mehr oder weniger homogenes Zellplasma, sondern auf die aus mancherlei Einzelheiten und Gewohnheiten entstandenen Körperformen mit allen den verschiedenen Beziehungen der Organe unter einander, zurückführen müssen. Engelmann hat sich gehütet, seine wahrhaft glänzenden Resultate an Euglena auf das ganze Thierreich zu übertragen.

Die letzten Abschnitte bringen eine Anzahl interessanter Versuche nach streng physiologischen Methoden, und deshalb wie mir scheint, doch von anderen Gesichtspunkten eingegeben und mit dem Vorhergehenden nur in lockerem Verbande. Die Erfahrung, dass uns eine punktirte Linie leichter gekrümmt erscheint, als eine continuirliche, kann wohl nicht für die Gesichtswahrnehmung durch continuirliches Retinaplasma, gegenüber den isolirten Stäbchen und Zäpfchen, angeführt werden. Man stelle nur die Punkte so nahe zusammen, dass die Entfernungen den Projektionen der Retinaelemente entsprechen und sie wird uns ebenso gerade als continuirlich erscheinen.

Im Ganzen halte ich den Versuch, das Rüstzeug der Pflanzenphysiologie auf die Thiere schlechthin zu übertragen, nicht für allzu glücklich. Der Galilei oder der Sachs, der die Thiere nach einfachen mechanischen Principien aufzulösen verstände und damit alles Psychische für die Erklärungen ihrer Handlungen überflüssig machte, ist noch nicht geboren. Da indess alle Bestrebungen, nach grossen Gesichtspunkten die Thierwelt verallgemeinernd zu betrachten, stets eine Fülle von Anregungen, wenn auch oft zur Opposition, enthalten, so sei das vorliegende Büchlein zu eifriger Lektüre bestens empfohlen, aber — cum grano salis!

Gohlis. Simroth.

Trautzsch, System der Zoologie mit Berücksichtigung der vergl. Anatomie zum Gebrauch während der Vorlesungen. Stuttgart, Ferdinand Enke.

Ein gut ausgestattetes Büchlein von 111 Textseiten, ohne Abbildungen, bestimmt, mit Schreibpapier vielleicht doppelt durchschossen, beim Colleg eine Unterlage zu geben, die das Schreiben vermindert; ausserdem nachher als Grundstock für Repetitionen. Ein Gerippe, das den, der von Zoologie eine Menge Einzelheiten kennt, wie es so oft der Fall ist, ganz gut zur Orientierung dienen kann und oft wohl recht begehrenswerth ist. Freilich kommt es darauf an, dass der Docent dasselbe System einhält. Aber auch ohne das wird eine Abweichung dem, der das Buch zu benutzen versteht, bei der gedrängten Kürze und im Allgemeinen deutlichen Uebersicht leicht Aufklärung über Theoreme und offene Fragen geben. Ueberhaupt hat sich der Verf. bemüht, gerade die kleinen, zweifelhaften Gruppen, jene Reste von untergegangenen Zwischengliedern, die systematisch von besonderem Werthe sind und im Examen recht oft vorkommen mögen, heranzuziehen, wie mir scheint, etwas ausführlich. Indess ist das vielleicht gerade ein besonderer Vorzug, der Inhalt muss ja so wie so erst durch den Vortrag kommen, oder durch ausführlicheres Studium. Wer eine recht moderne Uebersicht wünscht über das Thierreich, mag hier einen guten Anhalt finden, der ihm auch seine ältere Zoologie noch leicht umordnen lässt.

Fehler und Unklarheiten kommen freilich vor, zum mindesten könnten viele Druckfehler vermieden sein, z. B. S. 6 Gastraeden für Gastraeaden, Syncitium für Syncytium, S. 14 achsial für axial, S. 15 Dentrocoelum für Dendrocoelum, Geodesmus lebt „in“ dem Lande, Graffila für Graffilla, S. 34 Crinioidea für Crinoidea, S. 44 Pygnogonidae für Pycnogonidae, S. 69 Amphystyl, S. 89 Speniscidae für Spheniscidae, S. 75 Ceratodus Fosteri. Bedenklich ist's, dass sich die Druckfehler fast nur auf lateinische Ausdrücke beziehen.

Der erste Kreis oder Stamm sind die Protozoen. Mesozoen werden nicht angenommen, sondern die Gastraeaden dem II. Kr. der Coelentaten eingereiht, die somit in Gastraeaden, Poriferen und Cnidarien zerfallen. III. Kr. Plathelmiathes. Hier kommt der Fehler vor, dass die Larven der Distomen (D. hepaticum) „nach Verlassen des Wirthes“ zu Redien oder Sporocysten werden sollen. Von den Amphiliniden, die nur 3 Arten umfassen (nach Leunis-Ludwig), wird gesagt, dass sie „manchmal“ trematodenähnlich seien. Dem Verfasser hat wohl eine grössere Gruppe vorgeschwebt. IV. Kr. Vermes (Nemertinen, Nemathelmia, Annulaten, Prosopygia und Rotatorien), eine etwas scharfe Abtrennung gegen den III. Doch darüber kann man streiten.

Die Annulata zerfallen in Hirudineen, Chaetopoden und Myzostomiden, zu den Prosopygiern gehören die Sipunculaceen, Tubicolen (Phoronis), Bryozoen und Brachiopoden. Auch über diese Anordnung, welche die Myzostomiden zwischen die beiden Gruppen der Gephyreen hineinzwängt, ist wohl das letzte Wort noch nicht gesprochen, wiewohl sie an Autoritäten sich anschliesst. Capitelen und Polygordius haben etwa die rechte Stelle gefunden. Die Chaetognathen und Nematorhynchen werden hier als Sondergruppen angeschlossen. V. Kr. Echinodermen. VI. Kr. Arthropoden. Hier ist Anordnung und Druck der Ueberschriften durchaus unklar. Es sieht aus, als wären zwei gleichwerthige Hälften der Arthropoden und Tracheaten, ja selbst die Entomostraca und Malacostraca scheinen ihnen gleich zu stehen. VII. Kr. Mollusken. Für die Chitonen wird S. 55 der Name Polyplacophoren gebraucht, S. 57 aber bloss Placophora. Uebrigens ist hier dieselbe Uebersichtslosigkeit, sodass man den Eindruck bekommt, als wenn die erste Hälfte „Mollusca“ die Solenogastres und Lamellibranchiata (bei denen wohl auf die Heteromya Rücksicht genommen sein könnte) umfasst, die zweite die Odontophora, d. h. alle übrigen. Die Eintheilung ist insofern nicht ganz glücklich, als auch Proneomenia odontophor ist. Doch ist bekanntlich bei den Mollusken beinahe jede durchgreifende Classificirung, von Muscheln und Tintenfischen abgesehen, misslich. Wohl aber hätte bei den Prosobranchiern wenigstens kurz auf die Landthiere, die früheren Neurobranchier, hingewiesen werden können. Ob es richtig ist, zu sagen: Lamellibranchiata, Tetrabranchiata, aber Proso- und Opisthobranchia, bleibe dahingestellt. Beim VIII. Kr. wird die Uebersicht am allerwenigsten deutlich. Es fehlt jeder Name für den Typus überhaupt, oder es sieht vielmehr aus, als wenn er Tunicata hiesse. Die Bezeichnung Chordata wurde wohl vermieden, weil an die Mantelthiere als besondere Gruppe die Enteropneusta angeschlossen werden sollten. Auf sie folgt B. Acraniata, C. Craniata. Man vermisst das A völlig. Unter den Fischen werden die Dipnoer nach den Teleostiern gesetzt; wenn's einmal modern sein soll, waren sie den Ganoiden anzuschliessen, allerdings sollten sie wohl vor den Amphibien stehen. (Ceratodus wird bis in die Trias zurückverlegt, er reicht wohl bis in's Devon.) Nach den Amphibien folgt eine besondere Charakteristik der Sauropsiden auf S. 80 für sich; S. 81 kommt die der Amnioten mit IV. Reptilien, V. Aves, VI. Mammalien. Danach scheint es, als wenn die Säuger zu den Sauropsiden gehörten. Tr. wendet die Bezeichnung Klasse bei den früheren Typen an, nicht aber bei dem VIII. Kr., wiewohl er hier Ordnungen gelten lässt. Vielleicht hätte er sich helfen können etwa in folgender Weise:

VIII. Kr. Chordaten. Hierher gehörig wegen des Kiemenkorbes, aber ohne Chorda: Enteropneusta. Sodann A. Urochorden oder degenerirte Chordaten: Tunikaten. B. Cephalochorden oder Acraniaten (Leptocardier). C. Craniaten. 1. Kl. Cyclostomata. 2. Kl. Pisces. 3. Kl. Amphibien. 4. Reptilien u. s. w. Sehr wohl hätte auch der Ausdruck „Vertebraten" eingeführt werden können.

Es ist schade, dass derartige Ausstellungen, die bei einer kurzen Uebersicht immerhin in's Gewicht fallen, nicht vermieden wurden, da eine gedrängte Zusammenfassung der Gruppendiagnosen recht wohl, wie mir scheint, einem praktischen Bedürfniss entgegenkommt.

Gohlis. Simroth.

Die Gross-Schmetterlinge des Leipziger Gebietes, zusammengestellt vom entomologischen Verein „Fauna" zu Leipzig (Selbstverlag des Vereins).

Vor neun Jahren hat der Verein in dieser Zeitschrift den Anfang des jetzt vorliegenden Kataloges publicirt. Wie fleissig er weiter gearbeitet hat, zeigt der Umfang des jetzigen Verzeichnisses, von den gegenwärtigen 42 S. kommen nur 9 auf die alte Liste. Dazu ist erfreulicher Weise eine Schilderung des Gebietes gekommen, das von der Hohburger Schweiz bis nach Lucka im Süden und zur preussischen Grenze im Norden und Westen reicht; die Verschiedenheiten des Geländes sind angegeben, besonders ist auf den Waldbestand hingewiesen, wohl um zu Ausflügen anzuregen, die ja so oft nur der Direktion bedürfen. Dass ich persönlich eine derartige Leistung nur mit grösster Freude begrüsse, versteht sich von selbst, habe ich doch erst im letzten Sommer in einem Flugblatt über die modernen Aufgaben der naturwissenschaftlichen Vereine zu solcher Arbeit aufgefordert. Bringt uns das nächste Lustrum die Mikrolepidopteren? das nächste die Coleopteren? Dehnt der Verein Fauna seine Wirksamkeit inzwischen auf die übrigen Entoma aus, die mit Vorliebe im Argen liegen?

Gohlis. Simroth.

Halle a. S., Gebauer-Schwetscheke'sche Buchdruckerei.

Sachregister

zu Band 62.

A. = Aufsatz; B. = Bericht; R. = Referat; E. = Erwähnung.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

Gebauer-Schwetschke'sche Buchdruckerei in Halle a. S.

Literatur.

Anfragen wegen Aufnahme von **Aufsätzen** in diese Zeitschrift, von Mittheilungen für das Vereins-Correspondenzblatt und wegen Redactionsangelegenheiten bitten wir an **Professor Dr. O. Luedecke**, Halle-Saale, Zinksgarten 8 zu richten.

Gebauer-Schwetschke'sche Buchdruckerei in Halle a. S.

Date Due